



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVII
ВЫП. 2(62)
Октябрь 1980

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVII
ВЫП. 2(62)
Октябрь 1980

ТАРТУ

Редакционная коллегия:
В.Пальм (отв. редактор)
А.Тальвик
И.Коппель

Arh.
Tartu Riikliku Ülikooli
Roomotukogu
6879

СО Д Е Р Ж А Н И Е

В.Г. Цветков, М.Н. Буслаева, А.И. Кругляк, Термохимическое изучение электроно-донорно-акцепторной способности этилендиамина в растворах.....	I29
В.П. Кузнецова, В.В. Синев, О.Ф. Гинзбург, Значения параметров Ричи для систем нуклеофил - смешанный растворитель.....	I37
Р.В. Сендега, Н.Г. Горбатенко, Р.В. Визгер, Алкиловые и алкениловые эфиры сульфокислот. XXII Алкоголиз и щелочной гидролиз алкиловых и алкениловых эфиров п-толуолсульфокислоты.....	I42
В.В. Замащиков, Е.С. Рудаков, Т.В. Безбожная, Кислотно-каталитический сольволиз алкилфторидов в растворах серной кислоты.....	I67
Ю.Г. Скрипник, В.П. Безродный, Каталитические свойства триалкиламинов в реакции мезилирования п-хлорфенола.....	I72
Р.Г. Макитра, Я.Н. Пирог, Эквивалентность шкал электронодонорности (основности).....	I84
Р.В. Оендега, Алкиловые и алкениловые эфиры сульфокислот. XXV Корреляция констант Гаммета-Тафта с некоторыми параметрами ПМР-, ЯКР-, ИК-, УФ-спектров и дипольными моментами ряда эфиров сульфокислот и других соединений.....	206

- А.В. Туулметс, М. Хырак, М. Вахер,
С. Вия, Влияние растворителя на кинетику реак-
ции диалкилмагния с эпоксидами.....217
- Ю.Л. Халдина, Новая оценка пределов совпадения зна-
чений pK_{BH^+} слабых оснований, вычисленных метода-
ми Марзиано и Кокса-Эйтса.....235
- А.В. Туулметс, А. Ури, Об интерпретации экспе-
риментальных данных для скорости щелочного гидро-
лиза сложных эфиров в водно-этанольных растворах.240

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
5. Сборник издается на двух языках – русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5);
 - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and ", если число авторов больше двух, то перед "and " ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
 - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre ", "behavior", а не "behaviour " и т.д.).

7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящего сборника, вышедшие до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.socedin", после 1975года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОНО-ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ
СПОСОБНОСТИ ЭТИЛЕНДИАМИНА В РАСТВОРАХ

В.Г.Цветков, М.Н.Буслаева, А.И.Кругляк

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова
АН СССР, Москва; Институт химии при Горьковском государ-
ственном университете, Горький; Харьковский государствен-
ный университет, кафедра физической химии, Харьков

Поступило 15 июня 1980г.

Определены теплоты смешения этилендиаминa с раз-
личными веществами, электроно-донорная или элек-
троно-акцепторная способность которых известна.
Из полученных результатов сделан вывод о высокой
электроно-донорной и низкой электроно-акцепторной
способности этилендиаминa. Донорное число этилен-
диаминa оценено в 50 ± 3 .

Этилендиамин /ЭТДА/ в последнее время находит все большее
применение не только как классический лиганд, дающий прочные
комплексы с ионами тяжелых металлов, но и как растворитель
значительной основности, например, при активации целлюлозы и
других полимеров [1,2]. Благодаря своему строению, этилендиа-
мин может быть как донором электронов /неподеленная пара элек-
тронов азота/, так и акцептором /водородная связь через прото-
ны NH_2 групп/. Для выяснения реакционной способности ЭТДА, ме-
ханизмов процессов, происходящих в этом растворителе, и приро-
ды его соединений необходима оценка электроно-донорно-акцеп-
торной способности этилендиаминa. Для решения этой задачи на-
ми был выбран термoхимический метод, широко применяемый в пос-
леднее время для изучения координационных соединений в невод-
ных средах [3,4].

Энтальпии смешения ЭТДА с различными веществами определя-
лись в адиабатическом калориметре в среде сухого азота или в
вакууме при $298^{\circ}K$ с точностью $\pm 1,5\%$. Методика описана в [5,6].
ЭТДА, органические растворители и элементо-органические соеди-

нения очищались и обезвоживались по известным методикам [7,8]. Анализ на воду проводился методом Фишера. Древесная целлюлоза /степень кристалличности $\alpha = 65\%$ [1] / и поливиниловый спирт /ПВС/ с содержанием ацетатных групп 1,28% и молекулярным весом 40000, сушили под вакуумом при температуре 373°K и 340°K , соответственно.

Наиболее распространенной шкалой донорных чисел является шкала, основанная на сопоставлении энтальпий смешения растворителя с пятихлористой сурьмой в среде дихлорэтана [9]. В случае ЭТДА этот метод затруднителен из-за бурно протекающей реакции. Следуя работам [10,11], мы оценили донорную способность ЭТДА из данных по энтальпиям смешения с хлороформом /табл. I, рис. I/

Т а б л и ц а I

Энтальпии смешения этилендиамина с хлороформом при 298°K

моль %	ΔH кал/моль смеси	мол%	ΔH кал/моль смеси
10	-160	60	-380
20	-300	70	-570
30	-400	80	-420
40	-500	90	-260
50	-570		

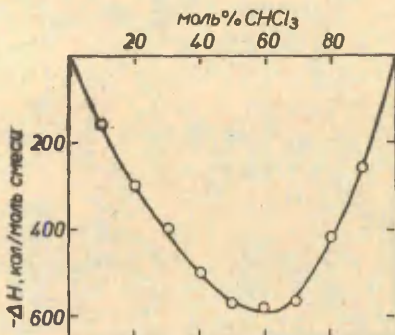
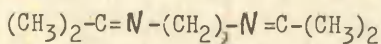
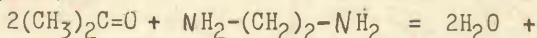


Рис. I. Зависимость энтальпии смешения ЭТДА с CHCl_3 от концентрации хлороформа при 298°K

Энтальпии смешения ЭТДА с избытком хлороформа составила $-4,0$ ккал/моль. С учетом энергии ассоциации чистого ЭТДА, определенной нами ранее из энтальпий растворения в гексане, можно оценить энергию водородной связи между ЭТДА и хлороформом в $-7,8 \pm 0,5$ ккал/моль. Интересно отметить, что с пентахлорэтаном ЭТДА взаимодействует с тепловым эффектом в $-21,5$ ккал/моль при соотношении компонентов 1:1. Такой значительный тепловой эффект может быть обусловлен образованием соли типа $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^+\text{C}_2\text{Cl}_5^-$ или $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$. Значительный тепловой эффект получен при смешении ЭТДА с такими акцепторами, как $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ (1:1) $\Delta H = -13,5_{\text{ТВ}}$ ккал/моль и $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ (1:1) $\Delta H = -11,8_{\text{Ж}}$ ккал/моль. Энтальпии смешения при соотношении компонентов 1:2 составляли: с фенолом $-14,2_{\text{ТВ}}$ ккал/моль, а с гидроперекисью третичного бутила $-8,8$ ккал/моль (в этом случае идут побочные химические процессы окисления ЭТДА). В работах [II-14] показана корреляция между энтальпиями смешения перечисленных акцепторов с органическими растворителями и донорными числами растворителей DN_{SAC} . Имея в виду эту корреляцию, из полученных нами данных по энтальпиям смешения мы смогли оценить донорное число этилендиамина. Величина DN_{SAC} для ЭТДА составила 50 ± 3 . Следовательно, этилендиамин является донорным растворителем весьма значительной основности [15].

Акцепторную способность этилендиамина мы изучали путем определения энтальпий смешения его с органическими растворителями известной донорной силы [9,14]. Величины энтальпий смешения ЭТДА при соотношении компонентов 1:2 сведены в табл. 2. Из таблицы видно, что ЭТДА не образует прочных комплексов посредством Н-связей даже с такими сильными донорами электронов как гексаметилфосфортриамид. Исключение составляет величина ΔH смешения ЭТДА с ацетоном. Вероятно, в этом случае идет реакция:



Т а б л и ц а 2

Энтальпии смешения этилендиамина с органическими растворителями известной донорной силы при соотношении компонентов 1:2 и температуре 298°K

растворитель	ΔH кал/моль	растворитель	ΔH кал/моль
нитрометан	+410	диметилформамид	-105
ацетонитрил	+180	диметилсульфоксид	-300
диэтиловый эфир	+780	гексаметилфосфор-	
трибутилфосфат	+890	триамид	-300
диэтиламин	+410	ацетон	-10600
бутиламин	+400		
пиридин	+370		

Образование координационных соединений значительной проч-ности имеет место при смешении ЭТДА с гидроксилсодержащими соединениями, обладающими донорно-акцепторной природой функциональных групп и склонных к самоассоциации посредством Н-связей. Полученные энтальпии смешения с гидроксилсодержащими веществами при соотношении компонентов 1:2 представлены в табл. 3. Из полученных экспериментальных данных следует, что в данных системах ЭТДА является донором электронов, а спирты и вода - акцепторами.

Т а б л и ц а 3

Энтальпии смешения этилендиамина с гидроксилсодержащими органическими растворителями при соотношении компонентов 1:2 и температуре 298°K

растворитель	ΔH кал/моль	растворитель	ΔH кал/моль
метанол	-3450	третбутанол	-1260
этанол	-2520	фенол	-14200 _{ТВ}
этиленгликоль	-5000	вода	- 4250
глицерин	-3660		

Указанный тип взаимодействия осуществляется также при смешении ЭТДА с гидроксилсодержащими полимерами, например, с целлюлозой и поливиниловым спиртом /табл.4, рис.2,3/

Т а б л и ц а 4

Энтальпии смешения этилендиамина с поливиниловым спиртом, и воды с поливиниловым спиртом при температуре 298°K

концентрация ПВС в усл.моль% ^х	ΔH кал/усл.моль смеси	
	ЭТДА - ПВС	H ₂ O - ПВС
10	-200	-55
20	-390	-110
30	-580	-155
40	-760	-190
50	-950	-225
60	-1080	-255
70	-920	-280
80	-610	-290
90	-310	-175

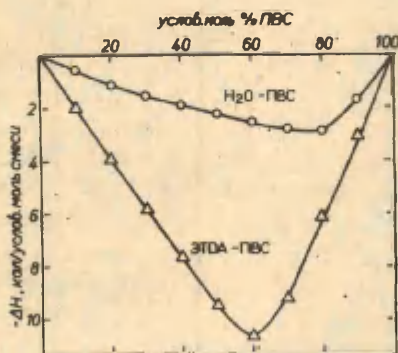


Рис. 2 . Зависимость энтальпии смешения этилендиамина с поливиниловым спиртом и воды с поливиниловым спиртом от состава смеси при 298°K

^х под условным молем полимера понимается молекулярный вес повторяющейся группы полимера

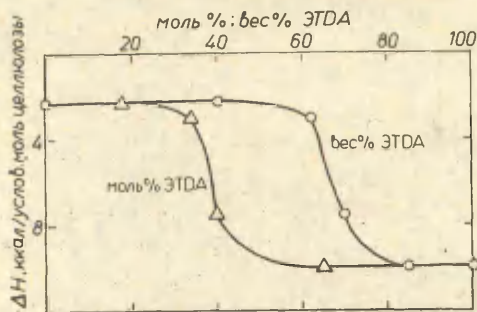


Рис. 3 Зависимость энтальпии набухания целлюлозы от состава смеси вода - этилендиамин при 298°K

Набухание целлюлозы в ЭТДА и его водных растворах изучалось в ряде работ [1,16], причем, было показано, что значительное набухание имеет место только при содержании ЭТДА, превышающем 62 вес%. При этом уменьшается степень кристалличности целлюлозы. Как видно из рис. 3 энтальпия набухания целлюлозы в ЭТДА $-62,5$ ккал/г, $-10,1$ ккал/усл.моль/ значительно больше по абсолютной величине соответствующего значения для воды $-14,5$ ккал/г, $1,35$ ккал/усл.моль/; вода не взаимодействует с кристаллическими областями целлюлозы [1,17]. Энтальпии набухания целлюлозы в водных растворах имеют область резкого изменения величины в области 60-70 вес% /30-40 мол%/ ЭТДА. Очевидно, что содержание в смеси ЭТДА сверх состава комплекса ЭТДА. $2H_2O$ способствует образованию комплексов целлюлозы и ее набуханию. Аналогичная картина наблюдается при смешении ЭТДА и воды с поливиниловым спиртом /ПВС/. Энтальпия смешения ПВС с избытком ЭТДА -1770 ккал/усл.моль/ превышает по абсолютному значению соответствующую величину для воды -540 ккал/усл.моль/. Концентрационная зависимость энтальпий смешения ПВС с водой при 298°K имеет максимальный впадин при концентрации расстекловывания или области ограниченной растворимости /при данной температуре/ [18]. В случае смесей ПВС с ЭТДА фактором, определяющим энтальпию смешения, является комплексообразование ПВС с ЭТДА при молярном соотношении 2:1.

Таким образом, термохимический метод позволяет оценить электроно-донорно-акцепторную способность этилендиамина, и следовательно, способность его к образованию координационных соединений в растворах. Величина донорного числа DN_{SCl_2} ЭТДА, равная 50 ± 3 , характеризует ЭТДА как донорный растворитель весьма значительной основности.

Л и т е р а т у р а

1. Н.И.Кленкова, Структура и реакционная способность целлюлозы, Наука, Л. 1976
2. А.Ф.Николаев, Г.И.Охрименко, Водорастворимые полимеры, Химия, Л., 1979
3. В.П.Белоусов, Автореферат диссертации, Л. 1978
4. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, И.П.Ромм, Донорно-акцепторная связь, Химия, М. 1973
5. П.Н.Николаев, И.Б.Рабинович, Тр.по химии и хим.технологии, Горький, вып.2,242, 1971
6. В.Г.Цветков, В.Ф.Кулприяков, И.Б.Рабинович, Тр. по химии и хим.технологии, Горький, вып.1, 83, 1974
7. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Д.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители, Ин.л., М. 1958
8. Л.Олдрит, Я.Клейберг, Неводные растворители, Ин.л. 1955
9. В.Гутман, Химия координационных соединений в неводных средах, Мир, М.1971
10. В.П.Белоусов, А.М.Стародубцев, Т.Д.Балякина, М.Е.Обухова, Тр. по химии и хим. технологии, вып.4 /43/, Горький, 85 1975
11. В.Г.Цветков, Б.Н.Козыркин, Л.Я.Цветкова, И.Б.Рабинович, Ж.общ.химии 48, 2162 (1978)
12. Е.И.Соловьева, В.Г.Цветков, Б.В.Сульдин, Ю.А.Александров, Ж.общ.химии 49, 1646 (1979)
13. В.Г.Цветков, Координацион. химия 5, 963 (1979)
14. В.С.Драго, К.Ф.Пурселл в сб."Неводные растворители", ред. Т.Баддингтон, Химия, М. (1971)
15. Р.Г.Махитра, Я.Н.Пыриг, Реакц.способ.орг.соед. 16, вып.1, 103 (1979)

16. L.Segal, and J.J.Creely, J.Polym.Sci. 50,451 (1961)
17. В.Г.Цветков, И.Ф.Кайминь, М.Я.Иоселович, И.Б.Рабинович,
Тезисы докл. Всесоюз. семинара "Кристаллизация полисахаридов и их взаимодействие с водой", Зинатне, Рига (1979)
18. В.Г.Цветков, Л.Я.Цветкова, Ж.физ.химии 53, 1822 (1979)

ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ РИЧИ ДЛЯ СИСТЕМ НУКЛЕОФИЛ - СМЕШАННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

В. П. Кузнецова, В. В. Синева, О. Ф. Гинзбург

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета

Поступило 22 августа 1980 г.

Определены значения параметров N^+ для нуклеофильных систем $NaOH$ /водно-органический растворитель и CH_3ONa /метиловый спирт-органический растворитель на основании изучения кинетики превращения триарилметилкатионов в триарилкарбинолы и их метиловых эфиров.

В настоящее время в корреляционном анализе ¹⁻³ пространство получило однопараметровое уравнение Ричи, связывающее реакционную способность органических катионов с параметрами нуклеофильности N^+ систем нуклеофил-растворитель ⁴⁻⁶:

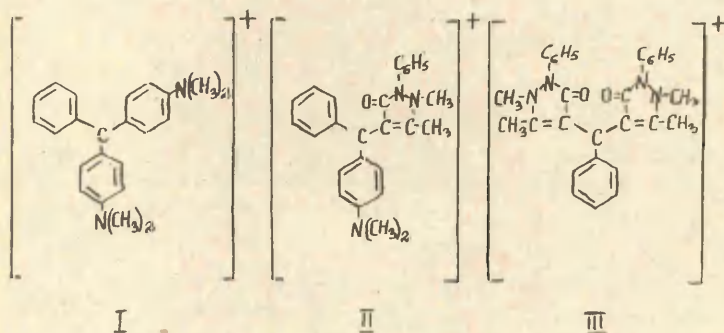
$$\lg k_i = \rho \lg k_{i,0} + N^+ \quad (1)$$

где k_i и $k_{i,0}$ - константы скорости взаимодействия i -го катиона с исследуемой и стандартной нуклеофильными системами, соответственно.

По данным Ричи с сотрудниками ^{5,7-9} константы скорости превращения одного и того же электрофильного реагента в различных нуклеофильных системах могут отличаться друг от друга на 13 порядков. При этом различия между экспериментально найденными константами скорости и рассчитанными по уравнению (1), как правило, находятся в пределах одного порядка.

Целью настоящей работы явилось выяснение вопроса о возможности применения уравнения Ричи к нуклеофильным системам нуклеофил/смешанный растворитель. Для выяснения этого вопроса была изучена кинетика образования метиловых эфиров

ров триарилкарбинолов из катионов красителей: малахитового зеленого (I), антипиринового красного (II) и антипиринового оранжевого (III) в системах, состоящих из метилата натрия и смесей метилового спирта, соответственно, с (1) ацетонитрилом, (2) диоксаном, (3) диметилсульфоксидом (ДМСО). Полученные данные приведены в табл. 1.



На основании данных, приведенных в табл. 1, были рассчитаны N^+ . Вычисление N^+ велось по уравнению

$$N_s^+ = N_m^+ + (\lg k_s - \lg k_m) \quad (2)$$

где индексы s и m приняты для обозначения параметров, относящихся к смешанным растворителям и метанолу соответственно. Для нуклеофильной системы $^-OCH_3/CH_3OH$ значение N^+ принято равным $7.68 \cdot 10$.

В табл. 2 приведены найденные нами значения N^+ для нуклеофильных систем $^-OCH_3$ /смешанный растворитель, а также параметры нуклеофильности систем ^-OH /смешанный растворитель, рассчитанные с использованием ранее опубликованных данных ¹¹. При этом для нуклеофильной системы $^-OH/H_2O$ N^+ принято равным $4.75 \cdot 10$.

Мы провели проверку того, насколько полученные значения нуклеофильных констант пригодны для описания реакционной способности (II) и (III) по уравнению (1). В результате были получены следующие уравнения:

Таблица 1

Константы скорости образования метиловых эфиров триарилкарбинолов (МЭТ) в системах $^-\text{OCH}_3$ /метиловый спирт - органический растворитель (25°C)

Растворитель	Содержание метанола, % масс.	Константы скорости образования МЭТ из красителей, $\cdot 10^{-3}$ л/моль.с		
		I	II	III
Ацетонитрил - метанол	83.4	1.58	0.68	3.39
	76.4	1.60	-	3.44
	68.2	1.78	0.71	3.64
	58.9	2.02	0.84	3.98
	36.8	3.93	1.73	7.36
	10.1	24.2	17.0	33.6
Диоксан - метанол	60.0	3.89	2.69	10.0
	50.0	7.24	4.47	18.3
	40.0	12.6	7.24	24.0
	30.0	28.8	11.9	61.7
ДМСО - метанол	72.5	3.52	1.39	8.15
	53.0	7.66	3.91	15.7
	50.0	9.44	6.50	18.5
	25.0	27.9	19.2	39.8

Таблица 2

Значения N^+ для систем $^-\text{OCH}_3(^-\text{OH})$ /бинарный растворитель

1	x	0.135	0.267	0.352	0.572	0.874
	N^+	7.79	7.83	7.89	8.12	8.97
2	x	0.135	0.194	0.267	0.352	
	N^+	8.17	8.44	8.68	9.04	
3	x	0.135	0.267	0.291	0.551	
	N^+	8.13	8.47	8.56	9.03	
4	x	0.002	0.005	0.011	0.038	0.087
	N^+	4.91	4.95	5.15	5.86	5.99

Примечания. 1. $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{CN}$; 2. CH_3OH -диоксан; 3. CH_3OH -ДМСО; 4. H_2O -ГМФА; x - м.д. 2-го компонента.

для антипиринового красного:

$$\lg k = -4.132 + 0.912 N^+ \quad (3)$$
$$\quad \quad \quad +0.158 \quad +0.021$$

$$\chi = 0.995; \quad S = 0.139; \quad n = 21$$

нуклеофильные системы: $^-\text{OCH}_3$ ($\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{CN}$, CH_3OH -диоксан, CH_3OH -ДМСО), ^-OH (H_2O -ГМФА)

для антипиринового оранжевого:

$$\lg k = -3.536 + 0.911 N^+ \quad (4)$$
$$\quad \quad \quad +0.318 \quad +0.038$$

$$\chi = 0.989; \quad S = 0.068; \quad n = 15$$

нуклеофильные системы: $^-\text{OCH}_3$ ($\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{CN}$, CH_3OH -диоксан, CH_3OH -ДМСО).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что с учетом ограничений, сформулированных нами ранее ^{12,13}, уравнение Ричи пригодно для предсказания реакционной способности катионов в нуклеофильных системах, состоящих из нуклеофила и смешанного растворителя.

Поскольку величина углового коэффициента полученных уравнений (3,4) заметно отличается от единицы (ср. ур-е 1) и обнаруживает тенденцию к изменению в зависимости от природы электрофила, не исключено, что величина этого коэффициента может служить количественным выражением электрофильности субстрата (в данном случае триарилкарбокатиона). Аналогичные идеи были высказаны в работе ¹⁴.

Таким образом, шкала параметров нуклеофильности может быть использована для предсказания реакционной способности органических катионов не только в индивидуальных, но также и в смешанных растворителях, причем во всех случаях более точное описание системы катион-нуклеофил (растворитель) получается при использовании двухпараметрового уравнения

$$\lg k_i = \lg k_{i,0} + \alpha N^+ \quad (5)$$

где α - параметр, зависящий от природы электрофила.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Гаммет. Основы физической органической химии. Изд. "Мир", М., 1972.
2. J.E.Leffler, E.Grunwald. Rates and Equilibria of Organic Reactions, N.Y.-London, 1963.
3. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Изд. "Химия", Л., 1977.
4. Дж.Гордон. Органическая химия растворов электролитов. Изд. "Мир", М., 417 (1979).
5. C.D.Ritchie, Accounts Chem.Res., 5, 348 (1972).
6. А.А.Соловьянов, И.П.Белецкая, МВХО, 19, 275 (1974).
7. C.D.Ritchie, P.O.I.Virtanen, J.Am.Chem.Soc., 94, 4966 (1972).
8. C.D.Ritchie, D.Wright, J.Am.Chem.Soc., 92, 6574 (1971).
9. C.D.Ritchie, P.O.I.Virtanen, J.Am.Chem.Soc., 95, 1882 (1973).
10. C.D.Ritchie, J.Am.Chem.Soc., 97, 1170 (1975).
11. В.В.Синев, Г.К.Семенова. В сб. "Реакц. способн. орг. соед.", 10, № 1, 43 (1973).
12. В.В.Синев, Е.Н.Смирнова, ЖОрХ, 16, 000 (1980).
13. В.В.Синев, О.Ф.Гинебург, В.П.Кузнецова, ЖОрХ, 16, 000 (1980).
14. K.Hiller, J.Marshall, W.Scott, D.J.Barnes, F.J.P. Steel, Canad.J.Chem., 54, 3312 (1976).

АЛКИЛОВЫЕ И АЛКЕНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ СУЛЬФОКИСЛОТ.

XXII. АЛКОГОЛИЗ И ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ АЛКИЛОВЫХ И АЛКЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ П-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ.

Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко, Р.В.Виангерт
Одесский политехнический институт

Поступило 5 сентября 1980г.

Исследована кинетика алкоголиза I-метилаллилового, I-метилпропилового, 3-метилаллилового, 3-метилпропилового и щелочного гидролиза аллилового эфиров п-толуолсульфокислоты в системе ацетон-вода в интервале температур 0-70°C. Показано, что реакционная способность эфиров подчиняется уравнению Тафта. Анализом зависимостей в координатах $\lg k_m - \lg k_n$ установлено, что изученные серии являются изокинетическими. Исследовано влияние добавки гидроксид-ионов на величину константы скорости. Обсуждается механизм алкоголиза и гидролиза с точки зрения концепции ионных пар.

Продолжая исследование реакционной способности алкиловых и алкениловых эфиров ароматических сульфокислот, мы изучили кинетику алкоголиза I-метилаллилового (I-MATC), I-метилпропилового (I-MPTC), 3-метилаллилового (3-MATC), 3-метилпропилового (3-MPTC) и щелочного гидролиза аллилового эфира п-толуолсульфокислоты (ATC).

Эфиры получены по методике [1], очистка спиртов - по [2]. Чистоту эфиров проверяли хроматографически и титрованием выделившейся в результате полного алкоголиза либо гидролиза п-толуолсульфокислоты. Кинетику алкоголиза измеряли титриметрическим, кондуктометрическим и спектрофотометрическим методами [3] в псевдомономолекулярных условиях при соотношении эфир : спирт - (0.01 - 0.001) : (1.0 - 2.5) моль/л. Рабочая длина волны для I-MATC и

I-МПТС 225 нм, для 3-МАТС и 3-МПТС - 261 нм. Константы скорости реакции рассчитывали по уравнениям первого порядка (1), (2) или (3) в зависимости от применяемого метода исследования, где

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \lg \frac{b}{b-x} \quad (1)$$

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \lg \frac{\kappa_{\infty} - \kappa_0}{\kappa_{\infty} - \kappa_t} \quad (2); \quad k_1 = \frac{2.303}{t} \lg \frac{D_0 - D_{\infty}}{D_t - D_{\infty}} \quad (3)$$

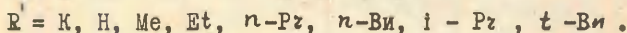
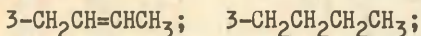
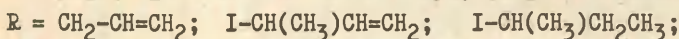
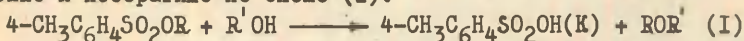
$(b - x)$ - изменение концентрации эфира за время t ; $\kappa_0, \kappa_t, \kappa_{\infty}$ и D_0, D_t, D_{∞} соответственно, - значения электропроводностей либо оптической плотности в момент начала реакции, в момент времени t и после окончания реакции;

t - время в сек.

Скорость реакции щелочного гидролиза изучали титриметрическим методом. Константы скорости рассчитывали по уравнению второго порядка (4), где $(a - x)$ - изменение концентрации щелочи за время t .

$$k_2 = \frac{2.303}{(a-b)t} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (4)$$

Реакции контролировались до 80-90% превращения эфира. Константы скорости в табл. I-3 рассчитывались как среднее арифметическое из 3-5 параллельных измерений. Оценка точности полученных результатов, расчет термодинамических параметров и другие расчеты производили методом наименьших квадратов на ЭВМ "Минск-22", надежность 0.95. Реакция эфиров с водой, спиртами и едким кали в водном ацетоне протекает количественно и необратимо по схеме (I):



Специальными опытами было установлено, что алкоголиз эфи-
ров проходит по первому порядку по эфиру. Порядок по спир-
ту не проверяли, поскольку исследование кинетики проводи-
ли при постоянной концентрации спиртов (I либо 2,5 моль/л,
в зависимости от метода), которая значительно превышала
исходные концентрации эфира (0.01 – 0.001 M). Щелочной гид-
ролиз в системе ацетон-вода подчиняется закономерностям
реакции второго порядка и имеет первый порядок по эфиру и
по щелочи. Это подтверждается линейностью анаморфозы урав-
нений (2), (4) (рис. 1,2).

Независимо от нахождения метильной группы в α - или γ -положении в эфирах I-МАТС или 3-МАТС константа скорос-
ти алкоголиза увеличивается практически одинаково по срав-
нению с АТС [4]. При этом, наблюдается также
одинаковое влияние R' в спиртах на константу скоростей
обоих эфиров. Константа скорости I-МАТС при переходе от
воды к трет-бутиловому спирту уменьшается при 50° в 1786
раз, а 3-МАТС - в 1700 раз (табл. I-2). Таким образом, ме-
тильная группа в α - или γ -положении аллильной группы
увеличивает резонансную стабилизацию переходного состояния
в I-МАТС и 3-МАТС в результате перекрывания p -орбитали
 α -углеродного атома с π -электронной парой двойной
связи (бимолекулярная реакция), либо увеличивает стабили-
зацию карбониевого иона за счет взаимодействия вакантной
p -орбитали с π -связью (мономолекулярная реакция), что
и приводит к увеличению реакционной способности I-МАТС и
3-МАТС по сравнению с АТС. С другой стороны, практически
одинаковое влияние α - или γ -метильной группы на
увеличение константы скорости указывает на то, что метиль-
ная группа в α - и γ -положении в одинаковой мере
стабилизирует как переходное состояние, так и карбониевый
ион [5].

Реакционная способность I-МПТС и 3-МПТС существенным
образом зависит от положения метильной группы. Метильная

Таблица I
Алкоголиз I-МАТС и I-МПТС в спиртах R'OH

№ п.п.	$k, \cdot 10^4, \text{I/сек}$			
	Алкоголиз I-МАТС			
	R'	30°	40°	50°
1.	H	447 ± 9	1380 ± 32	4169 ± 77
2.	Me	11.6 ± 0.5	36.7 ± 0.6	101 ± 2
3.	Et	6.94 ± 0.08	21.9 ± 0.5	60.3 ± 0.9
4.	n-Pr	5.89 ± 0.85	12.5 ± 0.2	33.9 ± 0.6
5.	n-Вн	3.73 ± 0.04	11.6 ± 0.4	31.6 ± 0.6
6.	i-Pr	2.18 ± 0.03	6.90 ± 0.1	19.0 ± 0.4
7.	t-Вн	0.372 ± 0.006	1.01 ± 0.02	2.44 ± 0.05

Алкоголиз I-МПТС				
№ п.п.	R'	40°	50°	60°
1.	H	968 ± 29	2876 ± 49	8110 ± 120
2.	Me	12.8 ± 0.4	38.0 ± 0.5	103 ± 2
3.	Et	5.54 ± 0.08	16.6 ± 0.3	45.0 ± 0.6
4.	n-Pr	2.49 ± 0.05	7.40 ± 0.09	20.1 ± 0.4
5.	n-Вн	2.23 ± 0.05	6.61 ± 0.09	18.1 ± 0.3
6.	i-Pr	1.05 ± 0.03	5.02 ± 0.04	8.13 ± 0.06
7.	t-Вн	0.132 ± 0.002	0.331 ± 0.005	0.772 ± 0.010

Таблица 2

Алкоголиз 3-МАТС и 3-МПТС в спиртах R'OH

№ п/п	$k, \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$				
	Алкоголиз 3-МАТС				
	R'	20°	30°	40°	50°
1.	H	188 \pm 5	631 \pm 18	1950 \pm 62	5620 \pm 112
2.	Me	3.90 \pm 0.08	12.6 \pm 0.3	38.0 \pm 0.7	106 \pm 3
3.	Et	2.75 \pm 0.05	8.39 \pm 0.09	24.2 \pm 0.5	64.5 \pm 1.2
4.	Pr	1.67 \pm 0.03	5.10 \pm 0.08	15.1 \pm 0.4	41.3 \pm 0.8
5.	Bi	1.62 \pm 0.03	5.05 \pm 0.07	14.5 \pm 0.5	38.0 \pm 0.6
6.	i-Pr	1.26 \pm 0.04	3.68 \pm 0.07	10.1 \pm 0.2	25.9 \pm 0.4
7.	t-Bi	0.174 \pm 0.03	0.492 \pm 0.012	1.33 \pm 0.04	3.31 \pm 0.07

Алкоголиз 3-МПТС					
№ п/п	R'	$k, \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$			
		40°	50°	60°	70°
1.	H	31.2 \pm 0.08	92.3 \pm 1.2	242 \pm 4	591 \pm 10
2.	Me	1.05 \pm 0.02	3.04 \pm 0.08	8.16 \pm 0.09	20.6 \pm 0.4
3.	Et	0.720 \pm 0.010	2.04 \pm 0.06	5.38 \pm 0.07	13.5 \pm 0.4
4.	Pr	0.486 \pm 0.012	1.32 \pm 0.03	3.43 \pm 0.06	8.24 \pm 0.18
5.	Bi	0.477 \pm 0.009	1.29 \pm 0.02	3.23 \pm 0.07	7.53 \pm 0.20
6.	i-Pr	0.274 \pm 0.006	0.721 \pm 0.012	1.76 \pm 0.05	4.05 \pm 0.09
7.	t-Bi	0.0648 \pm 0.004	0.164 \pm 0.004	0.390 \pm 0.008	0.890 \pm 0.017

Таблица 3

Бимолекулярные константы скорости щелочного гидролиза аллил-п-толуолсульфоната в системе ацетон-вода. $[Эфир] = 0.01N$; $[KOH] = 0.02N$

№ пп	ацетон-вода (об.%)	$k_2 \cdot 10^3$, л·молл ⁻¹ сек ⁻¹				
		10°	20°	30°	40°	50°
I. 100%		0.101	0.351	1.01	3.02	8.13
2. 90		0.123±0.002	0.388±0.009	1.16±0.02	3.16±0.08	8.30±0.13
3. 80		0.145±0.003	0.453±0.006	1.35±0.02	3.66±0.07	9.55±0.27
4. 70		0.156±0.002	0.485±0.008	1.47±0.03	3.95±0.12	10.6±0.2
5. 60		0.243±0.05	0.802±0.012	2.51±0.04	7.15±0.21	19.4±0.3
6. 50		0.459±0.010	1.43 ± 0.03	4.42±0.08	11.9±0.2	32.4±0.7
7. 40		0.823±0.012	2.71 ± 0.04	8.51±0.16	24.0±0.6	65.3±0.3
8. 30		1.89 ± 0.03	5.80 ± 0.10	17.6±0.4	46.8±0.9	125±2
9. 20		3.15 ± 0.08	10.2 ± 0.2	30.0±0.7	83.6±1.8	216±4
10. 10		4.23 ± 0.08	13.5 ± 0.3	43.2±0.9	118±5	333±9
II. 0%		7.61	24.1	63.1	174	405

* Константы получены экстраполяцией

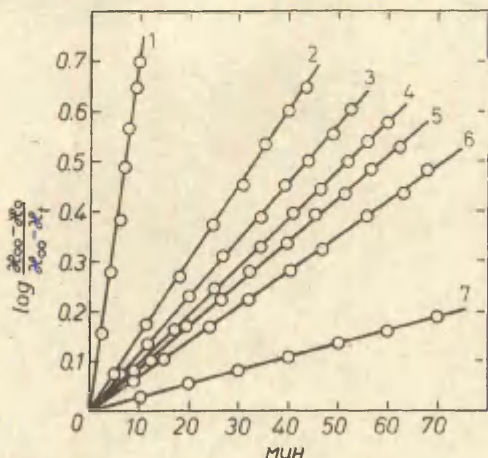


Рис. I. График зависимости функции $\lg \frac{N_{\infty} - N_0}{N_{\infty} - N_t}$ от времени алкоголиза 3-МАТС, 40°. Номера линий см. табл. 2.

группа в γ -положении практически не влияет на константу скорости 3-МПТС по сравнению с пропиловым эфиром п-толуолсульфокислоты (ПТС) [4]. В то время как α -метильная группа значительно увеличивает реакционную способность I-МПТС по сравнению с ПТС и существенным образом зависит от строения R^1 в спиртах. Константа скорости I-МПТС в метаноле при 40° в 1471 раз, а в трет-бутаноле в 220 раз больше, чем в ПТС. Наблюдается также различное влияние R^1 в спиртах на реакционную способность I-МПТС и 3-МПТС. Константа скорости I-МПТС при переходе от воды к трет-бутанолу уменьшается при 50° в

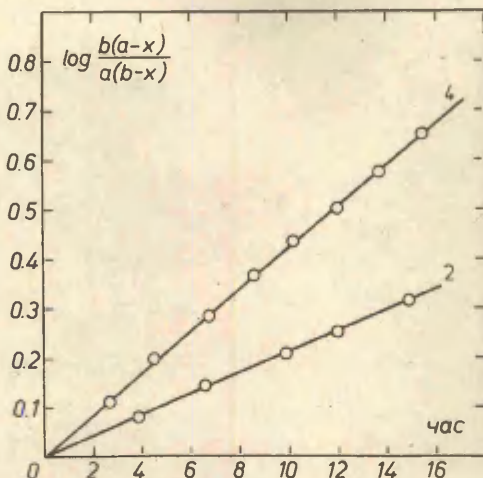


Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ - время для щелочного гидролиза АТС в системе ацетон-вода, 30°. Номера линий см. табл. 3.

8690 раз, а 3-МПТС - всего в 236 раз.

Для определения влияния электронодонорных свойств природы спирта на скорость алкоголиза была изучена зависимость $\lg k - \delta^*$ по уравнению Тафта (5)

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \delta^* \quad (5)$$

Оказалось, что точность определения величины ρ^* , характеризующей индукционное влияние R' в спиртах для

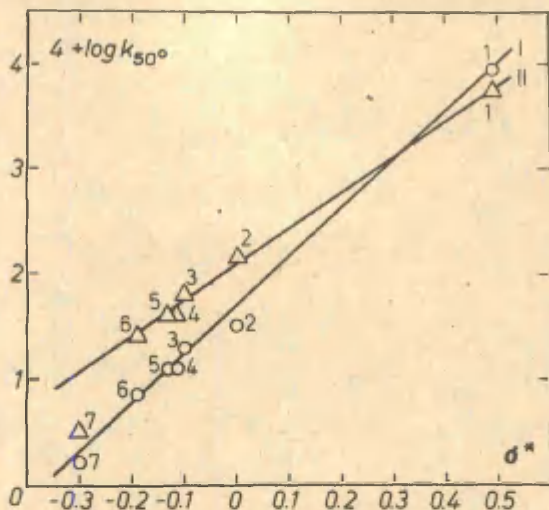


Рис. 3. Зависимость $\lg k - \sigma^*$ алкоголиза
3-МАТС (I) и 3-МПТС (II)

I - $\rho \approx 0.975$; $\rho^* 4.759$; S.O.123

II - $\rho \approx 0.953$; $\rho^* 4.014$; S.O.285

Нумерацию см. табл. 2.

3-МАТС и 3-МПТС низка (рис. 3), а для I-МАТС и I-МПТС найти какую-либо закономерность не удалось, так как стерические факторы R и R' суммарно влияют на скорость реакции. Поэтому была проведена корреляция по расширенному уравнению Тафта, учитывающему индукционное и стерическое влияние заместителей (6)

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_s \quad (6)$$

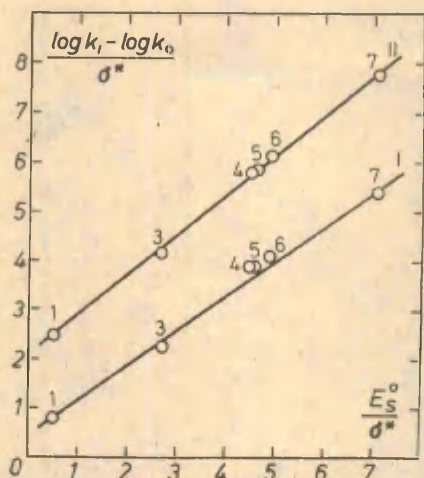


Рис. 4. Зависимость $\frac{\lg k_1 - \lg k_0}{\sigma^*} - \frac{E_s^0}{\sigma^*}$ алко-

голиза I-МАТС (I) и I-МПТС (II)

I - δ 0.875; ρ^* 0.993; S.O.066

II - δ 1.001; ρ^* 0.958; S.O.231

Нумерацию см. табл. I.

Получена удовлетворительная корреляция по уравнению (6) (рис. 4,5), однако сопоставление значений ρ^* и δ указывает на преобладающее значение индукционного влияния радикала R' в спиртах при алкоголизе 3-МАТС и 3-МПТС. Значение ρ^* превышает величину δ более чем в 7 раз. Положительный знак константы ρ^* свидетельствует об уменьшении скорости реакции при увеличении электронодонорных свойств радикала R' в молекуле спирта, т.е. константа скорости реакции уменьшается с увеличением электроотрицательного заряда на атоме кислорода молекулы спирта и

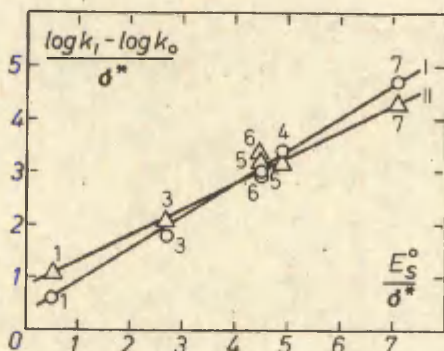


Рис. 5. Зависимость $\frac{\lg k_1 - \lg k_0}{\sigma^*} - \frac{E_s^\circ}{\sigma^*}$

3-МАТС (I) и 3-МПТС (II).

I - δ 0.646; ρ 0.997; S_0 0.014

II - δ 0.556; ρ 0.980; S_0 0.032

Нумерацию см. табл. 2.

возрастает с увеличением положительного заряда на атоме водорода. Таким образом, в реакции алкоголиза алкиловых и алкениловых эфиров сульфокислот, спирт себя ведет как электрофильный реагент.

Температурная зависимость констант скоростей алкоголиза и щелочного гидролиза в изученном интервале температур подчиняется уравнению Аррениуса и Эйринга (ρ 0.998-0.999, S_0 0.021-0.043). Значения активационных параметров изученных реакций приведены в таблицах 4 и 5). Анализ изокINETической зависимости проводили в координатах Пальма-Экснера по уравнению (7) [6,7].

$$\lg k_{T_2} = a + x \lg k_{T_1}; \quad T_2 > T_1 \quad (7)$$

Таблица 4

Термодинамические параметры ^ж) алкоголиза I-MATC,
I-MPTC, 3-MATC и 3-MPTC.

№ № п.п.	E	ΔF^*	ΔH^*	$-\Delta S^*$	$\lg A$
I	2	3	4	5	6
Алкоголиз I-MATC					
1.	22.25	21.56	21.46	0.32	14.63
2.	21.43	21.91	20.75	3.59	12.47
3.	21.32	22.21	20.66	4.89	12.19
4.	21.47	22.60	20.74	5.77	12.00
5.	21.23	22.66	20.55	6.55	11.84
6.	21.45	22.98	20.83	6.65	11.71
7.	18.64	24.29	18.00	19.48	9.00
Алкоголиз I-MPTC					
1.	21.92	24.40	21.16	10.06	12.78
2.	21.56	25.49	20.82	14.45	10.10
3.	21.75	26.02	21.03	15.44	9.88
4.	21.52	26.53	20.87	17.54	9.42
5.	21.63	26.61	20.99	17.40	9.45
6.	21.36	27.10	20.69	19.82	8.91
7.	18.34	28.53	17.63	33.75	5.88
Алкоголиз 3-MATC					
1.	21.25	21.90	20.61	3.98	14.13
2.	20.67	21.87	20.03	5.71	12.01
3.	19.83	22.23	19.19	9.30	11.23
4.	20.32	22.48	19.68	8.67	11.36
5.	19.47	22.53	18.83	11.47	10.75

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
6.	18.95	22.78	18.31	13.85	10.24
7.	18.53	24.10	17.89	19.23	9.06
Алкоголиз 3-МПТС					
1.	20.50	24.92	20.86	17.66	9.84
2.	21.23	27.11	20.59	20.18	8.85
3.	20.82	27.36	20.18	22.25	8.40
4.	20.23	27.64	19.59	24.94	7.81
5.	19.79	27.66	19.15	26.35	7.50
6.	19.25	28.03	18.61	29.18	6.88
7.	18.66	28.98	18.02	33.94	5.84

*) Погрешности определения E , ΔF^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и $\lg A$ составляют в среднем 0,5 ккал/моль; 0,25 ккал/моль; 0,30 ккал/моль; 0,75 э.е. и 0,35 л/сек соответственно.

Высокие коэффициенты корреляции ($r > 0.99$) уравнения (7) показывают, что алкоголиз и гидролиз эфиров протекают по однородному механизму (рис. 6).

Как следует из рис. 6, в зависимости от строения эфира, получены три прямые, которые параллельны между собой. Следовательно, все изученные нами системы имеют одинаковую изокинетическую температуру. Средняя величина изокинетической температуры β , вычисленная по формуле (8) [8], где $\tau = T_2/T_1$ составляет для алкоголиза I-МАТС (114 ± 4),

$$\beta = T_2 \frac{1-\chi}{1-\tau\chi} \quad (8)$$

Таблица 5

Активационные параметры реакции щелочного гидролиза
аллил-п-толуолсульфоната в системе ацетон-вода^{*)}

Аце- тон- вода (об.%)	E	ΔF^*	ΔH^*	$-\Delta S^*$	$\lg A$
ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль·град	л/моль·сек
100	19.87	21.79	19.29	8.52	11.35
90	19.12	21.71	18.54	10.81	10.86
80	19.02	21.61	18.44	10.85	10.85
70	19.16	21.57	18.57	10.25	10.98
60	19.90	21.28	19.32	6.81	11.75
50	19.33	20.94	18.75	7.48	11.58
40	19.86	20.57	19.28	4.41	12.25
30	19.04	20.12	18.46	5.70	11.97
20	19.19	19.81	18.60	4.31	12.32
10	18.82	19.79	19.24	1.89	12.93
0	18.02	19.33	19.44	1.40	12.82

^{*)} Погрешности определения E , ΔF^* , ΔS^* , ΔH^* и $\lg A$ составляют в среднем 0.40 ккал/моль, 0.25 ккал/моль, 0.40 ккал/моль, 0.85 э.е. и 0,25 л/моль·сек соответственно.

I-МПТС (105 ± 8), 3-МАТС (120 ± 5), 3-МПТС (120 ± 15) и щелочного гидролиза АТС (123 ± 8)⁰К. Примечательным является тот факт, что нуклеофильность реагента, будет ли это спирт, вода либо гидроксил-ион, не влияет на характер зависимости в координатах $\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1}$. Не вдаваясь пока в подробности обсуждения, на первый взгляд, аномальной зависимости, представленной на рис. 6, отметим лишь, что она свидетельствует об общности переходных состояний в реакциях алколиза и гидролиза каждой из пар: эфир -

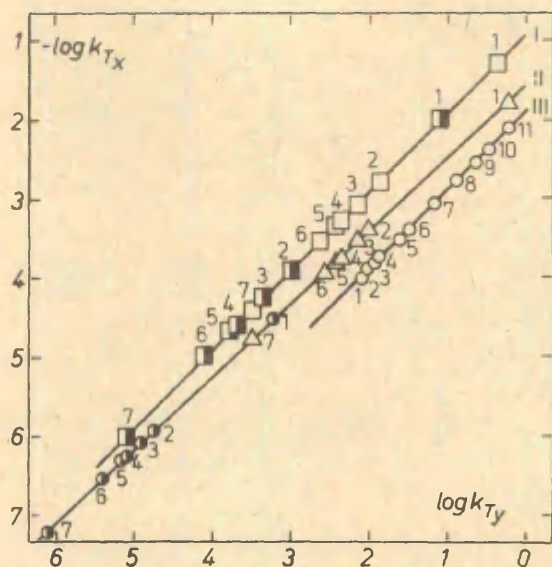


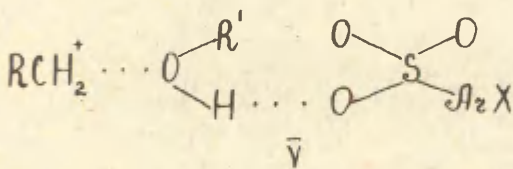
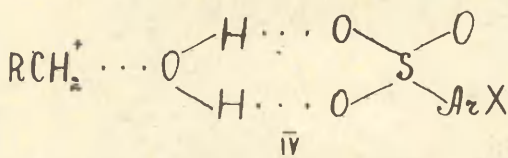
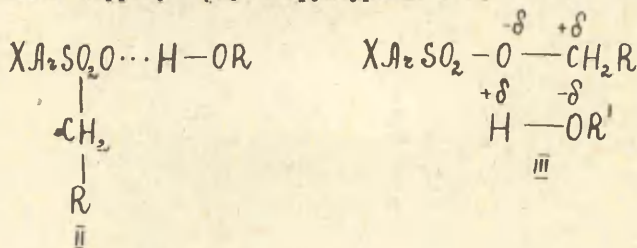
Рис. 6 . Зависимость в координатах $\lg k_{Tx} - \lg k_{Ty}$
 I - I-МАТС - \square , 30-50° и
 I-МПТС - \blacksquare , 40-60°, (табл. I);
 II - 3-МАТС - Δ , 20-50° и 3-МПТС - \bullet , 40-70°,
 (табл. 2); III - АТС - \circ , 10-50° (табл. 3).

- спирт, эфир-вода, эфир-гидроксид.

Таким образом, соблюдение уравнения Тафта, близкие значения термодинамических параметров активации, а также наличие изокинетического соотношения позволяет заключить, что алкоголиз и щелочной гидролиз эфиров протекают по единому механизму. Алкоголиз эфиров, при котором изменение реакционной способности достигается варьированием структуры нуклеофильного реагента, относится к третьему типу классификации Хиншелвуда [9] с параллельным энзальпийно-энтропийным контролем реакционной способности с преобладанием энтропийной составляющей. Щелочной гидролиз АТС, при котором реакционная способность достигается изменением состава смеси ацетон-вода по классификации Пальма-Экснера, относится к изозэнзальпийному типу с энтропийным контролем реакционной способности. Одной из основных причин изменения термодинамических параметров реакции алкоголиза либо гидролиза является изменение сольватации исходного эфира и переходного состояния под влиянием электронных эффектов радикала R^{\cdot} в спиртах либо состава смеси ацетон-вода.

Анализ экспериментальных данных (табл. 1-3) свидетельствует о том, что имеется много общего в характере влияния полярности спиртов и состава смеси ацетон-вода на кинетические параметры алкоголиза и гидролиза. Переход от трет-бутанола к воде, либо от ацетона к воде приводит к возрастанию константы скорости, однако зависимость константы скорости от диэлектрической постоянной среды либо мольной доли одного из компонентов не является линейной. Наличие отклонений в исследуемых реакциях от электростатической теории, вызвано специфическим влиянием растворителя и, прежде всего, в результате образования водородной связи. Предполагают, например, что из всего многообразия эффектов, оказываемых растворителем на механизм реакции, решающее значение может иметь его способность образовывать водородные связи с реагентами или активированным комплексом [6]. Специфическая сольватация водой или спиртами может оказы-

вать влияние за счет наличия водородной связи, в результате которой могут образовываться структуры II или III, либо согласно Гаррису [10] структуры IV и V.



Как известно [II], величина углового коэффициента уравнения Томмила, отождествляемая с числом молекул воды, на которое отличаются гидратные оболочки переходного состояния и исходных реагентов, предложена в качестве критерия, по которому можно различить протекание реакций по S_N2 ($n \sim 2$) или S_N1 механизму ($n \sim 6-7$). Количество молекул воды было вычислено по уравнению (9).

$$\lg k_2 = n \lg [H_2O] + \text{const} \quad (9)$$

Найдено, что значение n для 90-70% ацетона близко к

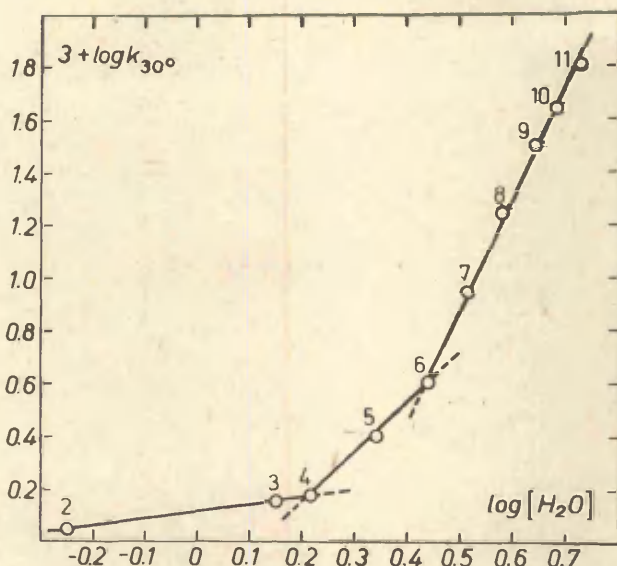


Рис. 7. Зависимость $\lg k_2 - \lg [H_2O]$ щелочного гидролиза АТС, 30° .
Нумерацию см. табл. 3.

нулю, что согласуется с очень высокой чувствительностью константы скорости к добавке гидроксидионов (рис. 7, таблица 6). Для 70–50% растворов n равно 2, а для 50–0% — равно 4. Значение $n > 4$, очевидно указывает, что в высоководных растворах АТС меняет механизм реакции с бимолекулярного на мономолекулярный.

Влияние растворителя на активационные параметры при-

Таблица 6

Сопоставление констант скоростей катализированного и нейтрального гидролиза аллил-п-толуолсульфоната в системе ацетон-вода, 30°

Ацетон- вода, (об'ем.%)	$k_I \cdot 10^5$ I/сек	$k_I \cdot 10^5$ I/сек [I2]	k_I/k_I
100	2.02	0.0182	III
90	2.32±0.04	0.116±0.002	20
80	2.70±0.03	0.430±0.009	6.3
70	2.94±0.05	1.11 ±0.02	2.7
60	5.02±0.08	2.79 ±0.07	1.8
50	8.84±0.06	5.26 ±0.12	1.7
40	17.0 ±0.2	9.96 ±0.19	1.7
30	35.2 ±0.4	22.5 ±0.4	1.6
20	60.0 ±0.7	43.9 ±0.8	1.4
10	86.4 ±0.9	70.3 ±2.2	1.2
0	123±7	125±23	I

k_I - константа скорости первого порядка, рассчитанная в присутствии 0.02 М КОН; ($k_I = k_I + k_{OH^-}$).

k_I - константа скорости нейтрального гидролиза

ведены в таблицах 4 и 5. Для всех эфиров уменьшение полярности спирта приводит к существенному уменьшению констант скорости и изменению термодинамических параметров алкоголиза (табл.4). Характер изменения активационных параметров и их численное значение практически не зависит от строения эфира. В щелочном гидролизе (табл.5), в отличие

от алкоголиза, растворитель практически не влияет на E , ΔF^\ddagger и ΔH^\ddagger , однако при этом имеет место значительное изменение энтропии активации. В соответствии с данными работы [8] этого и следует ожидать при наличии сильных взаимодействий растворенного вещества и растворителя. Существенное отличие значений энтропии активации в зависимости от полярности спиртов и состава смеси ацетон-вода, можно приписать тому, что им соответствуют различные переходные состояния. В пользу этого предположения говорит и величина n уравнения Томмила. Для подтверждения данного предположения мы исследовали влияние добавки гидроокиси калия на величину константы скорости.

Как следует из таблиц 6 и 7, скорость реакции существенно зависит от нуклеофильности реагента и увеличивается с увеличением полярности среды. В воде константа скорости для всех эфиров за исключением 3-МПТС не зависит от присутствия гидроксидионов и указывает, что стадия, определяющая скорость реакции, не связана с атакой нуклеофила молекулы эфира и указывает на мономолекулярный механизм реакции. В *n*-пропанол и трет-бутанол константы скорости увеличиваются с увеличением концентрации щелочи, что свидетельствует о бимолекулярном механизме реакции.

Константа скорости щелочного гидролиза АТС в водном ацетоне в присутствии 0.02 М КОН увеличивается с увеличением полярности среды. Однако, увеличение константы скорости существенно зависит от температуры и изменяется в довольно узких пределах. Соотношение $k_{H_2O} / k_{(CH_3)_2CO}$ при 10, 20, 30, 40 и 50° равно соответственно 75, 69, 62, 58 и 50, тогда как в нейтральном гидролизе соотношение $k_{H_2O} / k_{(CH_3)_2CO}$ при 30° равно 6868 [12]. Существенное различие в величинах $k_{H_2O} / k_{(CH_3)_2CO}$ для нейтрального и щелочного гидролиза АТС в водном ацетоне указывает на большое влияние щелочи на константу скорости в

Таблица 7

Влияние добавки щелочи на константы скорости алкоголиза
I-МАТС, I-МПТС, 3-МАТС и 3-МПТС. $[\text{Эфир}] = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

Эфир	T°C	KOH, M	$k_1 \cdot \text{сек}^{-1}$		
			НОН	n -PrOH	t -BuOH
I-МАТС ^И	30	- ИИИ	447 ± 9	3.89 ± 0.04	0.372 ± 0.006
	30	0.002	438 ± 7	26.8 ± 0.4	3.76 ± 0.05
	30	0.004	445 ± 8	58.4 ± 0.9	7.63 ± 0.12
I-МПТС ^{ИИ}	40	- ИИИ	968 ± 29	2.49 ± 0.05	0.132 ± 0.002
	40	0.002	972 ± 28	19.2 ± 0.3	1.30 ± 0.02
	40	0.004	962 ± 17	41.8 ± 0.8	3.42 ± 0.04
3-МАТС ^И	30	- ИИИ	631 ± 18	5.10 ± 0.08	0.492 ± 0.009
	30	0.002	633 ± 15	39.4 ± 0.3	4.52 ± 0.04
	30	0.004	628 ± 12	84.7 ± 0.9	8.63 ± 0.08
3-МПТС ^{ИИИ}	50	- ИИИ	92.3 ± 1.2	1.32 ± 0.03	0.164 ± 0.002
	50	0.002	114 ± 2	18.5 ± 0.2	3.20 ± 0.06
	50	0.004	133 ± 2	32.4 ± 0.6	5.23 ± 0.10

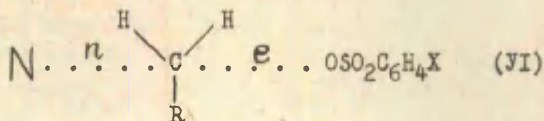
И $k_1' \cdot 10^4$; ИИ $k_1' \cdot 10^6$; ИИИ k_1

растворах с высоким содержанием ацетона и незначительное ее влияние в средах с высоким содержанием воды (табл. 6).

Так как основность аниона OH^- непосредственно зависит от степени его сольватации, можно было предположить, что влияние его на константу скорости связано со степенью его сольватации. Однако, как следует из табл. 6, 7 влияние гид-

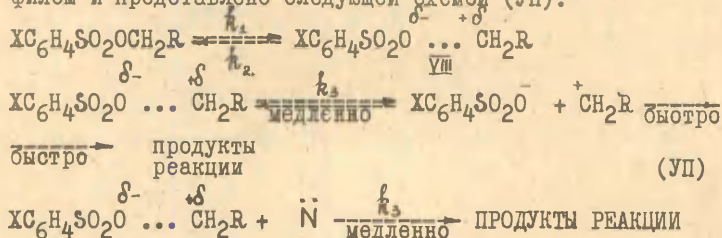
роокиси калия на константу скорости зависит не только от полярности среды, но и связано со строением эфира. Поэтому, увеличение или уменьшение скорости реакции в присутствии гидроокиси калия мы связываем в основном с изменением механизма реакции, т.е. изменением энергии сольватации реагентов и промежуточного комплекса, а не изменением нуклеофильности реагента в зависимости от полярности среды. Таким образом, в зависимости от полярности среды и нуклеофильности реагента для одного и того же эфира наблюдаются характерные признаки как моно- так и бимолекулярного механизма. Очевидно, механизм этих реакций более сложен, чем классический S_N1 либо S_N2 .

В последнее время все большим признанием пользуется представление о промежуточном механизме. Его с успехом можно применить и к рассматриваемым случаям и представить себе, что изученные реакции алкоголиза и гидролиза алкил- и алкенилсульфонатов протекают с образованием промежуточного комплекса (VI), в котором в зависимости от строения эфира, полярности среды и нуклеофильности реагента преобладает либо степень разрыва ковалентной связи C-O (e), либо степень образования связи (n) с реагентом (\dot{N}), т.е. \angle -углеродный атом сульфэфира в промежуточном комплексе всегда заряжен более положительно, чем в исходном соединении:



При алкоголизе или гидролизе сульфэфинов в малополярных средах изменение порядка образующейся связи $\Delta n_{\dot{N}-C}$ (процесс n) больше изменения порядка разрывающейся связи Δn_{O-C} (процесс e). Изменение соотношения $\Delta n_{\dot{N}-C} / \Delta n_{e-O}$ зависит от строения эфира и, главным образом, от полярности среды. Различное влияние гидроокиси калия на реакцию

способность эфиров в зависимости от полярности среды может быть объяснено предравновесным образованием в качестве активной промежуточной частицы поляризованной молекулы эфира с последующей медленной стадией взаимодействия ее с нуклеофилом и представлено следующей схемой (УП):



где $\ddot{\text{N}} = \text{H}_2\text{O}$, RON или OH^- . Эффективная константа скорости реакции, промежуточной стадией которой является распад соединения (УШ) на ионы, либо взаимодействие с нуклеофилом, определяется уравнением (Ю):

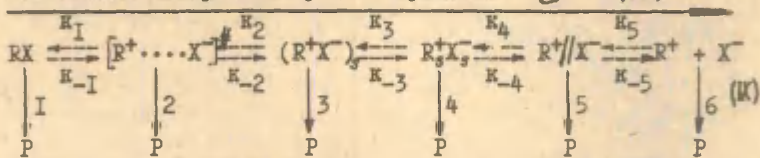
$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} = k_{\text{равн}} \cdot k_3 \quad \text{(Ю)}$$

Таким образом, исследование кинетики алкоголиза и щелочного гидролиза алкил- и алкенил-п-толуолсульфонатов приводит к заключению, что в зависимости от условий реакции, наблюдается моно- либо бимолекулярный механизм, однако, нуклеофильной атаке, H_2O , RON либо OH^- - ионом, приводящей к образованию ковалентной связи, предшествует определенный уровень разделения зарядов (УШ). Промежуточное соединение (УШ) с разделенным зарядом стабилизируется молекулами сольватирующей среды, а степень разделения заряда в промежуточном соединении является функцией среды и фактором, определяющим относительное положение механизма в пределах между граничными случаями моно- и бимолекулярного механизмов. В предельном случае, поляризация эфира происходит до того, как наступит взаимодействие с нуклеофилом, которое отвечает мономолекулярному механизму и имеет место при гидролизе

эфиров в воде, поскольку константа скорости не зависит от концентрации щелочи.

Согласно Уинштейну, промежуточное соединение (УШ) эквивалентно ионной паре [13]. Следовательно, различное влияние гидроокиси калия на константу скорости в зависимости от строения эфира и полярности среды связано с образованием различных по своему строению соединений (УШ) – ионных пар (схема IX). При этом, не образование этих ионных пар, а их дальнейшее превращение является лимитирующей стадией процесса (р – продукты реакции).

Увеличение полярности среды и процесса e (VI)



Уменьшение полярности среды и увеличение процесса n (VI)

Наблюдаемые для одной и той же реакции признаки, характерные как для моно- так и бимолекулярной реакции, указывают на то, что нуклеофильная атака на ионные пары различного строения является более благоприятным процессом, нежели их дальнейшая ионизация либо диссоциация. Исходя из концепции ионных пар, становится также вполне понятным тот удивительный факт, что в координатах $\lg k_2 - \lg k_1$ точки для трет-бутанола и воды либо ацетона и воды находятся на одной прямой. И, наконец, экспериментально наблюдаемая зависимость бимолекулярного процесса от влияния растворителя – бимолекулярная константа скорости увеличивается с увеличением полярности растворителя (табл. 3) – находится в противоречии с классической теорией S_N2 механизма, согласно которой скорость заряженного нуклеофила с нейтральным

субстратом должна незначительно изменяться или более того, несколько уменьшаться с увеличением полярности среды.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М.С.Малиновский, О.А.Приб. ЖОХ, 32, №6, 1885 (1962).
2. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс. Органические растворители. М., 1958, 518.
3. Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко, Б.Л.Пелех. Укр. хим. ж., 43, №12, 1291 (1977).
4. Р.В.Сендега, Р.В.Визгерт, М.К.Михалевич. Реакц. способн. орг. соедин., 7, №3, 512 (1970).
5. A. Streitwieser, *Chem. Rev.*, 56, №4, 571, (1956).
6. В.А.Палым. Основы количественной теории органических реакций. Л., "Химия", 1977, 360 с.
7. O. Exner, *Nature*, 201, №4918, 488, (1964).
8. Л.Гаммет. Основы физической органической химии. Л., "Химия", 1972, 534 с.
9. D. A. Blackadder, C. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1958, 2728.
10. J. M. Harris, J. F. Fagan, F. A. Nalden, D. C. Clark, *Tetrahedron Letters*, 1972, №30, 3023.
11. E. Tommila, *Acta Chem Scand*, 9, №6, 975, (1955).
12. Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко. Реакц. способн. орг. соедин., 10, №3, 691 (1973).
13. S. Winstein, P. E. Klidin, G. C. Robinson, *J. Amer. Chem Soc.*, 83, №4, 885, (1961).

КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СОЛЬВОЛИЗ АЛКИЛФТОРИДОВ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В.В.Замашников, Е.С.Рудаков, Т.В.Безбожная

Институт физико-органической химии и углеродов АН УССР,
г.Донецк

Поступило 8 сентября 1980г.

Измерены скорости сольволиза t -BuF, i -PrF, EtF и MeF в растворах серной кислоты при 25°C. Для кислотно-каталитической реакции характерен больший чем для гидролиза RF масштаб изменения реакционной способности. В ряду t -BuF > i -PrF > EtF скорости относятся как $10^8:10^5:1$. Рост селективности может быть следствием либо увеличения степени S_N1 -характера лимитирующей стадии в каталитическом сольволизе первичных и вторичных RF, либо уменьшения каталитического действия кислоты при переходе от третичных к вторичным и первичным RF.

Гидролиз алкилфторидов (RF) в воде протекает медленно, причем различия в реакционной способности соединений с первичной и третичной C-F связями в этой системе невелики (при 25°C константы скорости составляют $3 \cdot 10^{-7}$ и $0,8 \cdot 10^{-9}$ сек $^{-1}$ для t -BuF и MeF, соответственно [1]). Увеличение кислотности приводит к росту реакционной способности. Имеются данные по кислотно-каталитическому сольволизу t -BuF в растворах азотной и хлорной кислот [2], BuF в растворах серной, хлорной [3] и азотной кислот [4].

В настоящей работе измерены скорости сольволиза Me-, Et-, i -Pr- и t -BuF в растворах серной кислоты, включающего гетеролиз связи C-F:



Установлено, что переход от гидролиза к кислотно-каталитическому сольволизу алкилфторидов приводит к резкому увели-

чением селективности: в ряду $\text{MeF} < \text{EtF} < i\text{-PrF} < t\text{-BuF}$ скорость растет примерно на семь-восемь порядков.

Кинетику изучали ГИХ-методом [5,6] по поглощению алкилфторидов* из газовой фазы растворами серной кислоты. Значения истинных констант скорости в отсутствии газовой фазы рассчитывали по уравнению: $k = k_n (1 + \lambda)$, где $k_n = -\frac{1}{[\text{RF}]^r} \frac{d[\text{RF}]^r}{dt}$ и $\lambda = [\text{RF}]^r / [\text{RF}]^p$ — коэффициент распределения RF между газом и раствором, λ — отношение объемов газа и жидкости в реакторе. Величины λ определяли либо из серии кинетических опытов при различных λ (см. [5,6]), либо оценивали путем определения по методу [II] отношения концентраций RF в газе и растворе. Судя по полученным данным (табл. I), значения λ слабо зависят от концентрации серной кислоты при $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 30\%$ масс., растут в области 50–70%-ной H_2SO_4 и уменьшаются в концентрированной серной кислоте. Аналогичным образом меняются с ростом концентрации серной кислоты значения λ для алканов [II] и молекулярного водорода [I2].

Таблица I

Константы скорости сольволиза алкилфторидов в растворах серной кислоты и коэффициенты распределения RF между газом и раствором, 25°C,
k в сек⁻¹

RF	H ₂ SO ₄ , %	-H ₀	lg k + 5	λ
I	2	3	4	5
t-BuF	13,2	0,64	1,77	1,4
	16,8	0,85	2,13	1,9
	21,6	1,15	2,33	1,4
	25,5	1,50	2,53	1,3
	30,5	1,85	2,93	1,8

* Алкилфториды синтезировали по известным методикам [7,8, 9,10]. Индивидуальность RF устанавливали с помощью ГИХ, ЯМР и масс-спектрометрии.

I	:	2	:	3	:	4	:	5
i-PzF		53,2		3,70		1,3		2 ^a
		57,1		4,15		1,5		3 ^a
		62,1		4,82		2,4		5 ^a
		66,8		5,48		3,3		11 ^a
		72,1		6,23		3,9		17 ^a
EtF		85,0		8,29		0,02 ^б		0,4 ^a
		90,0		9,03		0,54		0,2
		94,1		9,50		0,91		0,2
		96,0		9,88		1,02		0,1
								0,1 ^a
		98,3		10,35		1,40		0,1 ^a
MeF		99,9		11,43		0,73 ^в		

а. Оценка по методу [II].

б. Рассчитано по уравнению $k = 1,67 \cdot 10^{11} e^{-\frac{22100}{RT}}$ из серии опытов при 59,2°; 70° и 79°С.

в. Значение k_{∞} при $\lambda = 1,24$ ($\lambda \leq 0,1$).

Увеличение концентрации серной кислоты приводит к экспоненциальному росту скорости. В случае MeF реакция с заметной скоростью протекает только в 100%-ной H_2SO_4 ($H_0 = -11,94$). Данные для t-BuF, i-PzF и EtF отвечают уравнению:

$$\lg k = - a_i H_0 + b_i \quad (2)$$

Значения параметров a_i и b_i для этих систем вместе со значениями, найденными ранее [2] для сольволиза t-BuF в хлорной и азотной кислотах приведены в таблице 2.

Скорости реакций t-BuF и i-PzF, i-PzP и EtF в близких по концентрациям растворах H_2SO_4 отличаются на несколько порядков (см.рис.), а значения параметров b_i позволяют оценить масштаб изменения реакционной способности

Таблица 2

Параметры уравнения (2) для EtF,
i-PrF и t-BuF

RF	Кислота и область концентрации, вес. %	α_i	β_i	Ссылка
EtF	H ₂ SO ₄ 85-90	0,65	-10,4	эта работа
i-PrF	50-70	1,1	-8	эта работа
t-BuF	10-30	0,86	-3,7	эта работа
t-BuF	HNO ₃ 3-37	1,06	-3,7	[2]
t-BuF	HClO ₄ 5-40	1,14	-3,6	[2]

в ряду RF. В середине интервала H₀ (H₀ = -5) :

$$t\text{-BuF} : i\text{-PrF} : \text{EtF} \approx 10^8 : 10^5 : 1$$

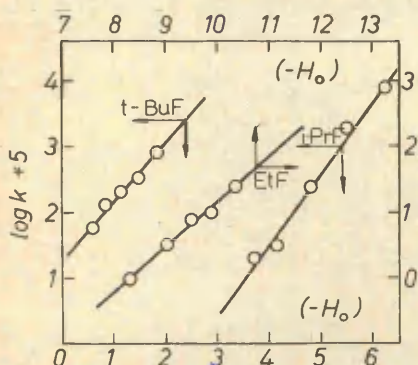


Рис. Зависимость $\lg k$
(k в сек⁻¹) от H₀ для
сольволиза RF в растворах
серной кислоты, при 25°C.

Роль H⁺ в кислотно-каталитическом сольволизе RF состоит в электрофильном содействии гетеролизу связи C-F. Аналогичным образом ускоряют гидролиз RX и увеличивает селективность ионы металлов M⁺, образующие устойчивые комплексы MX [13]. Отметим далее, что к росту селективности в сольволизе RX приводит уменьшение нуклеофильности среды (см. [14]), сопровождающееся, очевидно, уменьшением сольватирующей

способности растворителя по отношению к карбокатионам.

Оба эти эффекта - уменьшение нуклеофильности среды и электрофильное содействие расщеплению связи углерод-галоген - вероятно вносят свой вклад в наблюдаемую селективность сольволиза RF в растворах серной кислоты, которая в

большей степени, чем селективность гидролиза этих субстратов, отражает стабильность возможных интермедиатов — карбениевых ионов или ионных пар. Формально, последнее указывает на увеличение степени S_N1 -характера лимитирующей стадии сольволиза первичных и вторичных алкилфторидов. Однако рост селективности может быть обусловлен также уменьшением (в рамках одного и того же механизма) эффективности каталитического действия кислоты при переходе от третичных к первичным C-F связям. Эти вопросы требуют дальнейших исследований.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Michael H. Abraham, J.Chem.Soc., 14, 1893 (1973)
2. Е.С.Рудаков, И.В.Кожевников, В.В.Замашиков, Реакц. способн. орган. соедин., 6, 573 (1969).
3. C.Gardner Swain, Richard E.T.Spalding, J.Am.Chem. Soc., 82, 6104 (1960)
4. Howell R. Clark, Mark M. Jones, J. of Catalysis, 24, 472 (1972)
5. И.В.Кожевников, Е.С.Рудаков. Реакц.способн.орган.соедин., 7, 761 (1970).
6. И.В.Кожевников, Е.С.Рудаков, Н.П.Школьная, Реакц.способн. орган.соедин., 8, 499 (1971).
7. Ф.М.Рапопорт, А.А.Ильинская, Лабораторные методы получения чистых газов, Москва, Госхимиздат, 1963.
8. А.Мэррей, Д.Л.Уильямс, Синтезы органических соединений с изотопами водорода, М., Инлит, 1961.
9. И.Губен. Методы органической химии, Том III, вып. 3, ОНТИ, 1935.
10. К.А.Коопер, Е.Д.Хьюз, J.Chem.Soc., 1185 (1973)
11. Е.С.Рудаков, А.И.Луцк, ИФХ, 52, 1298 (1979)
12. Siedal A., Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds, 1, 557 (1953)
13. Е.С.Рудаков, И.В.Кожевников, В.В.Замашиков, Успехи химии, 43, 707 (1974).
14. Е.М.Arnett, С.Ретро, Р. von R. Schleyer, J.Am.Chem. Soc., 101, 522 (1979)

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИАЛКИЛАМИНОВ
В РЕАКЦИИ МЕЗИЛИРОВАНИЯ п-ХЛОРФЕНОЛА*)

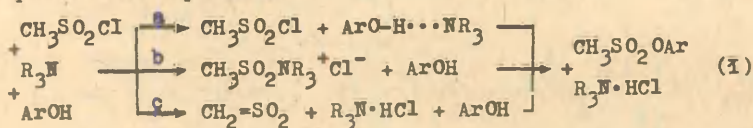
Ю.Г.Скрыпник, В.П.Безродный

Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР, г.Донецк

Поступило 25 сентября 1980г.

Изучена кинетика мезилирования п-хлорфенола в присутствии девяти триалкиламинов в бензоле при 30°C. Реакция протекает по двум конкурирующим механизмам: сульфеновому и предассоциативного общеоосновного катализа. На основе кинетических данных впервые произведено разделение названных потоков. Влияние структуры триалкиламинов на скорость конкурирующих механизмов описывается уравнением Бренстеда и модифицированным уравнением Тафта. На основании полученных параметров реакции дано обоснование влиянию структуры катализатора на соотношение конкурирующих потоков.

Исходя из имеющихся в литературе данных¹⁻³ по катализу третичными аминами реакций эфиробразования можно предположить для мезилирования фенолов в присутствии триалкиламинов три механизма реакции:



где 1a - механизм общего основного катализа, 1b - механизм

*) Сообщение VIII серии "Реакции алкансульфонилования".

нуклеофильного катализа, I_c — механизм элиминирования-присоединения или так называемый "сульфеновый".

Ранее нами показано на основе изучения кинетики реакции⁴ и результатов изотопного исследования⁵, что мезилирование фенола в присутствии триэтиламина протекает по схеме I_o . Так, порядок реакции по фенолу и, естественно, чувствительность реакции к структуре фенола — ρ равны нулю. Использование дейтерофенола приводит практически к 100 % образованию α -монодейтерированного эфира

При переходе к диметилбензиламину, трибензиламину⁵ реакция наряду с сульфеновым протекает по механизму общесоединительного катализа (I_a), о чем свидетельствует снижение степени образования α -монодейтерированных эфиров до 50–80 %.

С целью детального исследования влияния структуры триалкиламина на скорость и механизм реакции алкансульфозифорообразования была изучена кинетика мезилирования п-хлорфенола в присутствии трибутил- (I), трипропил- (II), триэтил- (III), диэтилметил- (IV), диметилциклогексил- (V), диэтилбензил- (VI), диметилбензил- (VII), трибензиламина (IX) и триэтилендиамина (VIII) в бензоле при 30°C.

Экспериментальная часть.

Метансульфонилхлорид, фенол, п-хлорфенол очищали двукратной перегонкой в вакууме, физические константы соответствовали литературным.

Бензол очищали согласно методике⁶.

I — V, VII марки "ч" кипятили над п-толуолоусульфониохлоридом, сушили над плавленым едким кали, перегоняли над металлическим натрием, отбирая средние фракции. Физические константы соответствовали литературным.

VI синтезировали согласно методике⁷ с использованием бензилхлорида и диэтиламина. Очищали как указано выше.

VIII очищали возгонкой в вакууме. IX очищали многократной перекристаллизацией из метанола. Физические константы соответствовали литературным.

Исследование кинетики мезилирования п-хлорфенола в при-

сутствии триалкиламинов проводилось двумя методами – потенциометрическим определением хлорид-ионов, образующихся в ходе реакции и газохроматографическим определением конечного продукта – фенилметансульфоната (хроматограф ЛХМ-8МД №5, детектор пламенно-ионизационный, колонка 1м×3мм о 10% силиконом SE-30 на хромосорбе, газ-носитель – гелий) с внутренним стандартом.

Кинетические исследования проводились при следующих концентрациях реагентов: (а) метансульфонилхлорид 0,003 моль/л; (б) Ar OH 0,02 – 0,06 моль/л; (м) триалкиламин 0,06 – 0,006 моль/л.

Реакцию ацилирования проводили по следующей методике. В сухую колбу с пришлифованной пробкой с двумя отростками помещали: в один – 5 мл раствора метансульфонилхлорида, в другой – 5 мл раствора третичного амина и 5 мл раствора фенола. После термостатирования в течение 10 минут растворы смешивали. Момент смешивания считали началом реакции. Реакцию останавливали, связывая непрореагировавший третичный амин избытком азотной кислоты (водный раствор 1:5) при энергичном перемешивании. Смесь количественно переносили в ячейку для титрования и определяли количество хлорид-иона. Для анализа методом ГЖХ отбирали 1–10 мкл бензольного раствора (сульфонаты нерастворимы в воде) после остановки реакции перед титрованием. Так как хлорид-ионы находятся в водном слое, то отбор столь незначительного количества бензольного раствора не влияет на результаты титрования, что показано контрольными опытами. Кинетические измерения повторяли дважды, при этом получались совпадающие результаты.

Константы скорости реакции, полученные при проведении реакции в условиях псевдопервого порядка рассчитывали по формуле

$$k_1 = 1/t \cdot \ln a/(a-x) \quad (2)$$

Константы второго порядка находили либо (при $m \gg a$) путем деления k_1 на m , либо (при $m \approx a$) по формуле

$$k_2 = 1/t \cdot 1/(m-a) \cdot \ln a(m-x)/m(a-x) \quad (3)$$

Точность полученных величин характеризовали доверительными ин-

тервалом при вероятности 0,95. Кинетические и корреляционные параметры рассчитывали по методу наименьших квадратов на ЭВМ "Промінь-2".

Обсуждение результатов.

Кинетические данные мезилирования фенола в присутствии триэтиламина (Табл. I), полученные обоими применяемыми методами (ПТ и ГЖХ) близки, однако наблюдается превышение выхода хлорид-иона по сравнению с выходом сульфоната. Контрольные опыты (без фенола), проведенные с использованием более реакционноспособного, чем метансульфонилхлорид в реакциях нуклеофильного замещения бензолсульфонилхлорида, для которого невозможна реализация сульфенового механизма, показали отсутствие гидролиза сульфонилхлоридов в условиях эксперимента. По-видимому, превышение выхода хлорид-иона вызвано, с одной стороны – протеканием побочных реакций (выход фенилметансульфоната равен 90–98%), с другой стороны – гидролизом в момент остановки реакции из-за наличия реакционноспособного сульфена.

Таблица I. Данные по кинетике мезилирования фенола в присутствии триэтиламина в бензоле при 30°C, а 0,003, б 0,01, в 0,02 моль/л

Метод	$k_1 \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^2, \text{л/моль} \cdot \text{с}$
Г Ж Х	$1,04 \pm 0,04$	$5,2 \pm 0,2$
П Т	$1,66 \pm 0,05$	$8,3 \pm 0,3$
П Т (без PhOH)	$1,50 \pm 0,04$	$7,6 \pm 0,2$

Проведение контрольных опытов с использованием метансульфонилхлорида свидетельствует (Табл. I), что хлорид-ион образуется с такой же скоростью, что и в присутствии фенола. Это, наряду с близостью результатов ГЖХ и ПТ, подтверждает, что образование хлорид-ионов и вместе с тем сульфена (схема 1с) происходит в лимитирующей скорости стадии процесса. Образовавшийся реакционноспособный сульфен быстро реагирует с фенолом с образованием сульфоната, а при отсутствии фенола –

олигомеризуется, претерпевая целый ряд возможных превращений⁹.

При использовании трибутил-, трипропил-, диэтилбензил-, диметилбензил- и трибензиламина (ГТХ) с увеличением концентрации п-хлорфенола наблюдаемая константа скорости второго порядка $k_{\text{набл.}}$ линейно возрастает (Рис.1, Табл.2). Причем прямая не идет в нуль координат, а отсекает на оси ординат отрезок k'_c . При изучении взаимодействия метансульфонилхлорида с соответствующими триалкиламинами по выходу хлорид-иона (ПТ) нами получены константы скорости второго порядка k_c , численно совпадающие со значениями k'_c (Табл.2). Очевидно, что константы k_c (k'_c) характеризуют поток реакции образования метансульфоната, имеющий нулевой порядок по фенолу, т.е. сульфеновый поток (схема 1с). Так как лимитирующей стадией является образование сульфена, то k'_c , полученная расчетным путем (Табл.2) по результатам кинетики эфиروобразования (ГТХ) и k_c , полученная экспериментально по выходу хлорид-иона (ПТ), образующегося на стадии образования сульфена совпадают.

Линейное возрастание $k_{\text{набл.}}$ с увеличением b , по-видимому, связано с наличием конкурирующего с сульфеновым механизмом, имеющего первый порядок по фенолу. Действительно, тангенс угла наклона зависимости $\lg(k_{\text{набл.}} - k_c)$ от $\lg b$

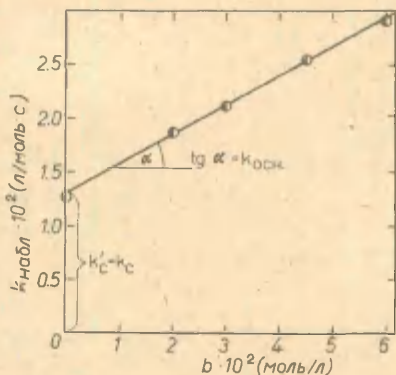


Рис.1. Влияние исходной концентрации п-хлорфенола (b) на наблюдаемую константу скорости реакции ($k_{\text{набл.}}$).

● — метод ГТХ; ○ — метод ПТ

Таблица 2.

Влияние строения триалкиламина на кинетику мезилирования
 п-хлорфенола в бензоле при 30°C, а 0,003, в 0,02 моль/л

R ₃ N	$\Sigma \delta \cdot 10^4$	$\frac{1}{\delta}$ 13 14 12	pH _a	k _c · 10 ⁴ л/моль · с	k _{набл.} · 10 ⁴ (л/моль · с) при b (моль/л)				k _c · 10 ⁴ л/моль · с	k _{кон.} · 10 ³ л/моль ² · с	r
					0,02	0,03	0,045	0,06			
I	-0,390	4,50	9,93	127 ± 3	187 ± 6	211 ± 3	255 ± 5	290 ± 1	130 ± 3	272 ± 3	0,99
II	-0,345	4,10	10,65	67 ± 3	95 ± 4	131 ± 3	164 ± 4	204 ± 8	60 ± 3	230 ± 10	0,99
III	-0,300	3,80	10,78	750 ± 20	-	520 ± 10	-	500 ± 10	-	-	-
IV	-0,200	3,00	10,43	5900 ± 290	-	1800 ± 90	-	1200 ± 100	-	-	-
V	-0,150	2,97	10,43	1920 ± 80	1060 ± 50	800 ± 40	740 ± 50	-	-	-	-
VI	0,015	4,10	9,44	7,0 ± 0,3	15,5 ± 0,5	17,0 ± 0,8	22,5 ± 0,5	26,5 ± 1,0	7,8 ± 0,3	32 ± 2	0,99
VII	0,215	2,23	8,91	8,0 ± 0,4	11,5 ± 0,5	14,7 ± 0,7	15,5 ± 0,5	20,4 ± 0,8	7,9 ± 0,3	20 ± 1	0,98
VIII	0,400	1,30	11,79	3310 ± 100	1410 ± 50	1080 ± 30	-	-	-	-	-
IX	0,645	4,15	6,90	0,009	-	-	-	0,05	0,009	0,7	-

равен соответственно для I - 0,96, II - 1,08, VI - 0,98, VII - 1,14, т.е. $\lg \alpha \approx 1$, что подтверждает первый порядок по фенолу.

Ранее нами показано⁴, что порядок реакции по сульфони-хлориду и третичному амину равен I. Таким образом, наряду о сульфеновым механизмом, имеющим общий второй порядок (нулевой - по фенолу) реализуется механизм реакции с общим третьим порядком. Константы скорости третьего порядка ($k_{\text{осн.}}$) определили как тангенс угла наклона зависимости $k_{\text{набл.}}$ от ν (Рис.1, Табл.2).

Обработка полученных констант скорости $k_{\text{осн.}}$ по уравнению Бренстеда приводит к корреляционному уравнению $\lg k_{\text{осн.}} = (-8,1 \pm 0,9) + (0,72 \pm 0,09) \rho K_a^{R_3N}$; $S_0 = 0,28$; $r = 0,97$ (4)

Как видно из рис.2 значение $k_{\text{осн.}}$ для трибутил-амина выпадает. Если отбросить это значение, наблюдается хорошая корреляция по уравнению Бренстеда $\lg k_{\text{осн.}} = (-7,7 \pm 0,3) + (0,67 \pm 0,03) \rho K_a^{R_3N}$; $S_0 = 0,08$; $r = 0,99$ (5)

Более полный учет как индукционных, так и стерических параметров триалкиламинов дает модифицированное уравнение Тафта, впервые предложенное Богатковым-Поповым-Литвиненко¹¹; где стерическая характеристика алифатических аминов дана на основе принципа изостерности. Для значений $k_{\text{осн.}}$ (I, II, VI, VII, IX) нами получена хорошая

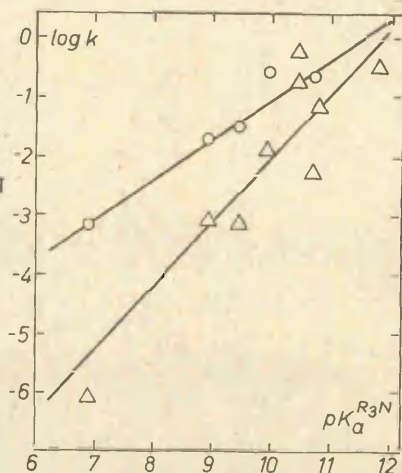


Рис.2. Зависимость скорости реакции от основности триалкиламина (Δ - для сульфенового механизма k_s , O - для механизма общесосновного катализа $k_{\text{осн.}}$).

корреляция по этому уравнению (Рис.3)

$$\lg k_{\text{осн.}} = (-0,76 \pm 0,07) + (-2,55 \pm 0,04) \Sigma \sigma^* + (0,18 \pm 0,02) E_N$$

$$S_0 = 0,03; \quad r = 0,999 \quad (6)$$

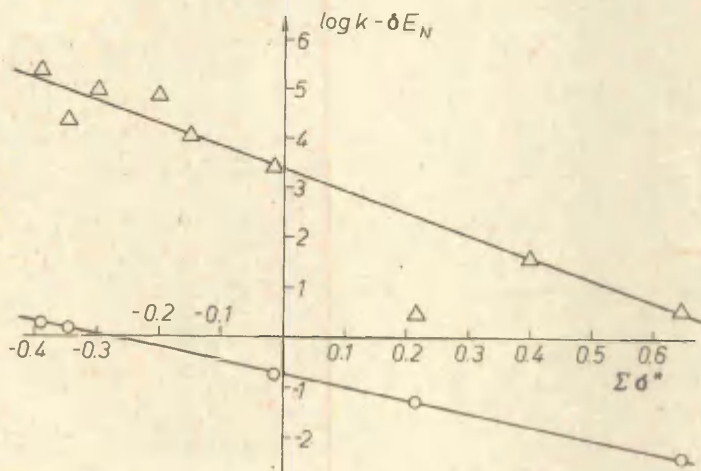


Рис.3. Зависимость скорости реакции от индукционных ($\Sigma \sigma^*$) и стерических (E_N) характеристик заместителей в триалкиламинах (Δ — для сульфенового механизма $k_{\text{с.}}$, O — для механизма общеоосновного катализа $k_{\text{осн.}}$).

Анализ полученных значений $\rho_{\text{осн.}}$ и $\delta_{\text{осн.}}$ показывает, что влияние стерических параметров катализатора весьма незначительно, особенно, если сравнить с влиянием индукционных характеристик ($\rho_{\text{осн.}}/\delta_{\text{осн.}} = 14$). Очевидно, что именно по этой причине наблюдается удовлетворительная корреляция по уравнению Бренстеда, что малохарактерно для алкиламинов. Так как стерическое влияние заместителей в R_3N для данной реакции незначительно, то применение в качестве структурных характеристик третичных аминов значений ρK_a , отражающих в первую очередь индукционное влияние заместителей на реакционный центр, для описания зависимости скорости реакции от структу-

ры катализатора, также дает удовлетворительные результаты.

Незначительное влияние пространственных характеристик реакционного центра катализатора и существенное – индукционных на процесс катализа третичными аминами реакции алкансульфонилования фенолов свидетельствует в пользу общесовного механизма катализа (схема 1а) и против альтернативного ему нуклеофильного механизма (схема 1б), для которого весьма существенным является стерическое окружение каталитического центра¹⁴ и в меньшей степени – его основность.

Таким образом, алкансульфонилование фенолов в присутствии третичных аминов описывается уравнением

$$dx/dt = k_c(a-x)(m-x) + k_{осн.}(a-x)(b-x)(m-x) \quad (7)$$

В случае протекания реакции по механизму общесовного катализа образование комплексов с водородной связью феноламин является первой стадией реакции (схема 1а), причем прочность этих комплексов возрастает с увеличением основности (кислотности) и стерической доступности аминов (фенолов). В этом случае механизм реакции носит название предассоциативного общесовного механизма катализа². В пользу такого механизма свидетельствуют данные кинетики при катализе реакции триэтил-, диэтилметил-, диметилциклогексиламином и триэтилендиамином. Как видно из Табл.2 при использовании этих катализаторов с увеличением b наблюдается снижение $k_{набл.}$. Это может быть связано со снижением эффективной концентрации триалкиламина вследствие его связывания в комплекс с фенолом. При этом, если для I, II, VI, VII, IX образование таких комплексов приводит к реализации предассоциативного общесовного механизма катализа (схема 1а), то в случае III–V, VIII из-за высокой скорости потока сульфенового механизма (схема 1с) названный механизм не реализуется. При $k_c \gg k_{осн.}(m-x)$ уравнение 7 для скорости реакции упрощается до уравнения 8.

$$dx/dt = k_c(a-x)(m-x) \quad (8)$$

Действительно, как видно из Табл.2 k_c для III–V, VIII гораздо выше, чем для I, II, VI, VII, IX. По-видимому, в этом случае сказывается увеличение стерической доступности при переходе

от I, II к III-У и от VI, VII к VIII, приводящее к значительному возрастанию k_c , в результате чего поток общесосновного катализа подавляется. Однако, увеличение стерической доступности приводит также и к образованию более прочных комплексов с п-хлорфенолом, в результате чего снижается эффективная концентрация катализатора, причем тем больше, чем выше b . Снижение эффективной концентрации катализатора влечет за собой снижение наблюдаемой константы $k_{\text{набл}}$ скорости реакции. Поэтому за меру скорости сульфенового потока для III-У, VIII мы используем значения k_c , полученные при $b = 0$ методом ПТ. В случае остальных триалкиламинов, как отмечалось выше, наблюдается совпадение k_c и k'_c .

Обработка значений k_c по уравнению Бренстеда для всех использованных триалкиламинов дает корреляционное уравнение

$$\lg k_c = (-12 \pm 1) + (1,0 \pm 0,2) \rho K_a^{R,N}; S_0 = 0,72; r = 0,93 \quad (9)$$

Если отбросить наиболее отклоняющиеся значения k_c для IV, У, то корреляционное уравнение приобретает вид (Рис.2)

$$\lg k_c = (-13 \pm 1) + (1,1 \pm 0,1) \rho K_a^{R,N}; S_0 = 0,45; r = 0,97 \quad (10)$$

Возможно, отклонение значений k_c для IV, У связано с большей стерической доступностью каталитического центра названных триалкиламинов (Табл.2). Таким образом, уравнение Бренстеда может удовлетворительно описывать влияние структуры триалкиламинов на их каталитические свойства в реакции мезилирования фенолов.

Обработка полученных констант скорости k_c по модифицированному уравнению Тафта для всех использованных триалкиламинов дает следующее корреляционное уравнение

$$\lg k_c = (2,5 \pm 0,9) + (-4,6 \pm 0,8) \Sigma \sigma^* + (1,4 \pm 0,3) E_N; \\ S_0 = 0,8; r = 0,93 \quad (11)$$

После исключения наиболее сильно отклоняющейся константы (для диметилбензиламина) наблюдается хорошая корреляция (Рис.3)

$$\lg k_c = (3,4 \pm 0,3) + (-4,4 \pm 0,3) \Sigma \sigma^* + (1,6 \pm 0,1) E_N; \\ S_0 = 0,3; r = 0,99 \quad (12)$$

Сравнение значений ρ^* и δ_c свидетельствует о большей чувствительности механизма к индукционному влиянию за-

местителей в триалкилаmine, нежели к стерическому, что подтверждает реализацию сульфенового механизма и противоречит альтернативному нуклеофильному механизму катализа (схема 1б).

Анализ полученных параметров β, ρ^*, δ для механизма предассоциативного общесосновного катализа и сульфенового механизма показывает, что последний обладает большей чувствительностью к основности и стерической доступности катализатора — третичного амина. Из полученных данных вытекает, что увеличение основности (Ш, УШ) приводит к большему возрастанию величины k_c , чем $k_{осн.}$ ($\rho_c/\rho_{осн.} = 1,7$; $\beta_c/\beta_{осн.} = 1,6$) и поток общесосновного катализа подавляется. Увеличение стерической доступности атома азота триалкиламина (1У, У) приводит еще к более значительному росту k_c по сравнению с $k_{осн.}$ ($\delta_c/\delta_{осн.} = 9$), приводя также к полному превалированию сульфенового механизма.

Литература.

1. Е.М.Черкасова, С.В.Богатков, З.П.Головина, Усп.хим., 46, 477, (1977); В.А.Васнев, С.В.Виноградова, Усп.хим., 48, 30 (1979).
2. В.А.Савелова, В.А.Шатская, Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Л.И.Дереза, в кн. "Проблемы физико-органической химии", изд. "Наукова думка", Киев, 78 (1978).
3. A. Williams, K. T. Douglass, Chem. Revs., 75, 627 (1975).
4. В.П.Безродный, Ю.Г.Скрипник, С.Н.Баранов, ЖОрХ, 16, 1863 (1980).
5. Ю.Г.Скрипник, В.П.Безродный, ЖОрХ, 16, 588 (1980).
6. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители. ИИЛ, 274 (1958).
7. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. Изд. "Химия", 623 (1968).
8. Л.М.Батунер, М.Е.Позин. Математические методы в химической технике. Изд. "Химия", 665 (1971).
9. G. Opitz, Angew. Chem., 79, 161 (1967).
10. Справочник химика, т.3, изд. "Химия", 954 (1964).
11. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, Реакц. способн.

- орган.соедин., 6, 1011 (1969).
12. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, ДАН СССР, 203, 343 (1972); С.В.Богатков, Н.А.Белова, С.С.Медведь, Реакц.способн.орган.соедин., 12, 43 (1975).
13. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, ред.В.А.Палы, т.2, ВИНТИ, 99-109, 294 (1976).
14. А.И.Кириченко, канд.дисс., Донецк, ДонГУ, 1971.

ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ШКАЛ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОСТИ (ОСНОВНОСТИ)

Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР,
Львов

Поступило 29 сентября 1980г.

На основании анализа литературных данных показано, что применение одного фактора основности недостаточно для описания эффектов растворителя на физико-химическое поведение растворенного вещества (кинетические и спектральные явления, теплоты смешения, энтальпии комплексообразования). Также и двухпараметровые уравнения Фоссетта-Крыговского, Драго, Камлета-Тафта не дают при расчетах достаточно точных результатов, так как в них не принимаются во внимание явления неспецифической сольватации растворенного вещества и самоассоциации среды. Удовлетворительные обобщения можно получить только посредством применения пятипараметрового линейного уравнения свободных энергий, учитывающего различные виды взаимодействия в растворах:

$$y = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + a_3 \delta^2 + a_4 B + a_5 E$$

Применимость этого уравнения проиллюстрирована на примере описания с его помощью влияния растворителя на различные физико-химические явления в системах хлороформа с донорами.

Произведено сопоставление различных шкал основностей веществ, предлагаемых в литературе (Коппеля-Пальма, Гутмана, Драго, Иогансена, Терентьева, Камлета-Тафта) и показано возможность их взаимного пересчета посредством линейных полипараметровых уравнений. Для практического применения наибольшими преимуществами обладает шкала $V_{Ph} OH$.

Электронодонорность (основность) является одной из важнейших характеристик органических соединений. Эта величина находит широкое применение при учете влияния растворителей на кинетические и спектральные свойства растворенных веществ, а также для характеристики их способности к образованию комплексов и теплот смешения с акцепторами. В литературе приводится ряд корреляционных зависимостей – так Гутман¹ для связи величин энтальпий образования комплексов или некоторых спектральных характеристик со свойствами веществ предложил применение однопараметровой корреляции с донорными числами, которые были определены как энтальпии взаимодействия этих веществ со $SbCl_5$ (DN). Однако такая однопараметровая зависимость слишком упрощена и применима только в некоторых частных случаях. Другие предложенные в литературе однопараметровые зависимости, напр. корреляция свойств со сдвигом полосы OD в растворах $MeOD$ ² или с теплотами смешения с хлороформом³ также нашли только ограниченное применение. Это привело к переходу к уравнениям, учитывающим большее число параметров (свойств) растворителей. Так в работах Фосетта и Крыговского⁴ рекомендуется двухпараметровое уравнение, где в качестве параметра нуклеофильности предлагается донорное число DN , а электрофильности – параметр "полярности" растворителей Райхардта⁵ E_T :

$$y = a_0 + a_1 DN + a_2 E_T$$

Также и в недавно опубликованной работе⁶ предлагается для более точного описания кинетических результатов в различных растворителях ввести в однопараметровую зависимость Грунвальда-Уинстайна второй член, учитывающий основность растворителей, шкала которой базируется на скорости гидролиза иона триэтилоксония в этих растворителях.

Наиболее полная картина влияния различных эффектов сольватации на кинетику реакций или спектральные характеристики растворенных веществ дана в работах В.А.Пальма и сотр.⁷ Предложенное ими четырехпараметровое линейное уравнение свободных энергий:

$$y = a_0 + a_1 \frac{n^2-1}{n^2+2} + a_2 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + a_3 B + a_4 E$$

учитывает отдельно различные эффекты специфической и неспецифической сольватации. Недавно нами было показано, что такое же линейное уравнение, дополненное еще пятым членом — плотностью энергии когезии δ^2 — пригодно для описания влияния растворителей на чисто термодинамические процессы распределения веществ между двумя фазами, абсорбции газов, а также на величины энтальпий смешения веществ и энтальпий комплексообразования⁸. Значение параметра δ^2 , характеризующего, по Гильдебранду⁹, энергию взаимодействия молекул растворителя друг с другом состоит в учете затраты энергии на внедрение в структуру жидкости постороннего компонента — растворяющегося газа, образующегося комплекса и т.д.

Ввиду столь широкой применимости линейных полипараметровых уравнений свободных энергий в различных областях химии растворов естественно возникает вопрос об какой-то унификации учитываемых параметров. В то время, когда понятия параметров полярности, полярности и плотности энергии когезии теоретически обоснованы и практически одинаково применяются различными авторами, то факторы, характеризующие специфическую сольватацию — величины эмпирические и различные авторы применяют зачастую различные их шкалы, что затрудняет интерпретацию литературных данных.

В работе¹⁰ представлена сводка около 200 величин основностей "В", т.е. сдвигов полосы —ОН фенола в его ИК спектре при действии изучаемых веществ в растворе CCl_4 (что устраняет возможность неспецифической сольватации). В литературе имеются соответствующие данные для еще нескольких сотен менее распространенных веществ. В той же работе показано, что величины "В" с высоким коэффициентом корреляции ($R = 0,97 - 0,99$) пропорциональны некоторым другим приводимым в литературе шкалам основности, а именно спектральным сдвигам полос ОН или ОД MeOH , MeOD ¹¹, т-Вн ОН, п-фторфенола, SiOH или полос Х-Н HCl , пиррола¹¹, дифениламина, HNCO . Таким образом, авторами¹⁰ предложена универсальная зависимость:

$$\Delta \nu_{\text{HX}}^{\text{CCl}_4} = \alpha + \beta \Delta \nu_{\text{PhOH}}^{\text{CCl}_4} \equiv \alpha + \beta B$$

Также в работе¹² установлено наличие линейной зависимости сдвигов ИК полос —ОН ($-\text{OH}$) различных гидроксилсодер-

каких веществ при образовании ими водородной связи с основаниями.

Недавно нами было показано¹³, что чисто термодинамическая шкала донорных чисел ΔN при условии учета параметра поляризуемости растворителя удовлетворительно коррелируется с спектральной шкалой основностей "В" посредством двухпараметрового уравнения:

$$\Delta N = -8,200 + 0,0876 B - 35,734 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}; R = 0,973; S = 3,32$$

Так как шкала основностей "В" в настоящее время является наиболее представительной и получение соответствующих данных по сдвигу полосы $-\text{OH}$ в ИК спектре экспериментально легко осуществимо, нам казалось целесообразным рассмотреть некоторые другие приводимые в литературе шкалы основностей с целью их сопоставления со шкалой "В".

В работе¹⁰ показано, что шкалы, основанные на сдвигах ИК полос водородной связи эквивалентны друг другу. Сделанная нами проверка результатов по сдвигу полос $\text{H}-\text{N}$ в HNCS ¹⁴ или OD в MeOD (новые литературные данные¹⁵) подтверждает этот вывод.

Для сдвига полосы $\text{H}-\text{N}$ (HNCS в CCl_4 в присутствии оснований) для 18 веществ¹⁴ была получена зависимость:

$$\Delta \nu_{\text{HN}} = (71,2 \pm 7,2) + (1,908 \pm 0,035) B; R = 0,997; S = 14,5$$

где $\Delta \nu = \nu_{\text{газ}} - \nu_{\text{раств}}$. Замена однопараметровой зависимости пятипараметровой повышает величину R до 0,998.

В работе¹⁰ для сдвига полосы OD под влиянием растворителя для 54 точек была получена зависимость:

$$\Delta \nu_{\text{OD}} = (30 \pm 2) + (0,382 \pm 0,09) B; R = 0,987$$

В работе¹⁵ недавно эти данные по $\Delta \nu_{\text{OD}}$ были перепроверены и уточнены. При обработке данных этой работы нами была получена зависимость для 47 точек:

$$\Delta \nu_{\text{OD}} = (27,2 \pm 3,2) + (0,42 \pm 0,01) B; R = 0,981; S = 15,0$$

Применение пятипараметрового уравнения повышает величину R до 0,984. Но так как параметры полярности, поляризуемости и электрофильности незначительны, то такого же результата можно достичь посредством применения двухпараметрового

уравнения, учитывающего в качестве коррелируемых параметров основность и плотность энергии когезии растворителей:

$$\Delta\nu_{OD} = -12,33 + 159,93 \delta^2 + 0,420 B; \quad R = -0,984; \quad S = -14$$

Однако для более слабой водородной связи с хлороформом однопараметровая зависимость от "В" уже не пригодна, хотя основность, по-прежнему, остается основным определяющим параметром. В серии работ Сирлза, Тамреса и соавт. сделана попытка применить величины теплот смешения веществ с хлороформом при соотношении 1:1 в качестве меры их основности. Однако полученные данные не имеют единой зависимости от $\Delta\nu_{OD}$ - авторами установлено наличие трех линейных корреляций для различных классов веществ: эфиров³, аминов¹⁶ и ароматических углеводов¹⁷, причем отмечены многочисленные отклонения от линейности для ряда веществ¹⁸.

Нами в последнее время было показано, что зависимость теплоты смешения хлороформа от свойств второго компонента можно удовлетворительно описать линейными полипараметровыми уравнениями при условии разбивки веществ на две группы - неассоциированных и ассоциированных жидкостей (спирты, амины, кислоты)¹⁹. В то время, как для 45 веществ R равно всего 0,693, то для отдельных групп получены уравнения с удовлетворительной корреляцией:

а) неассоциированные вещества - (рис.1а)

$$-\Delta H = -95,53 - 1157,6 \delta^2 + 2,43 B; \quad R = -0,974; \quad (z_{OB} = 0,964)$$

б) ассоциированные вещества - (рис.1б)

$$-\Delta H = -0,558 - 2478,6 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + 2,462 B; \quad R = -0,973; \quad (z_{OB} = 0,93)$$

Такая же разбивка на две группы - ассоциированных и неассоциированных веществ - необходима для учета влияния второго компонента на сдвиг подосы деформационных колебаний С-Н хлороформа $\nu = 1210 \text{ см}^{-1}$ в растворителях (наши данные) или валентных колебаний С-Д дейтерохлороформа $\nu = 2252 \text{ см}^{-1}$. Эта последняя величина была предложена в работах^{20,21} в качестве меры основности веществ, однако наши расчеты показывают, что совместить ее со шкалой "В" или OD можно только посредством полипараметровых уравнений. Так, для данных работы²⁰ (8 точек):

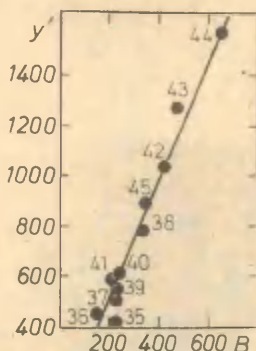
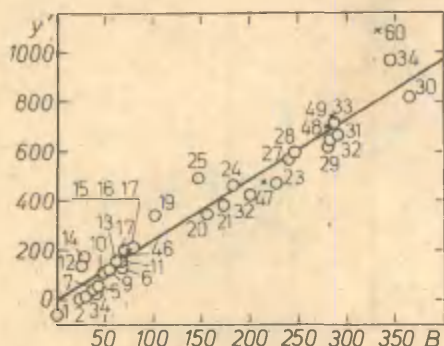


Рис. I. Зависимость между основностью растворителей В и функцией $y = -\Delta H_{CHCl_3} + 1157,6 \delta^2$ для неассоциированных растворителей (а) или функцией $y' = -\Delta H_{CHCl_3} + 2478,6 f(n)$ для ассоциированных растворителей (б). Растворители: I- CCl_4 ; 2- CH_2Cl_2 ; 3-о-дихлорбензол; 4-дихлорэтан; 5-бромбензол; 6-нитрометан; 7- α -хлорнафталин; 8-хлорбензол; 9-бензоилхлорид; 10-бензол; 11-нитробензол; 12- $SOCl_2$; 13-толуол; 14- SO_2Cl_2 ; 15-м-ксилол; 16-о-ксилол; 17-п-ксилол; 18-мезитилен; 19-уксусный ангидрид; 20-бензонитрил; 21-метилацетат; 22-метилпропионат; 23-ацетон; 24-этилацетат; 25- $POCl_3$; 26-диэтилкарбонат; 27-диоксан; 28-циклогексанон; 29- $(C_2H_5)_2O$; 30-диметилсульфоксид; 31-тетрагидрофуран; 32- $(i-C_3H_7)_2O$; 33- $(C_4H_9)_2O$; 34-диметилацетамид; 35-изобутанол; 36- CH_3COOH ; 37-изоамиловый спирт; 38-анилин; 39- $n-C_3H_7OH$; 40- C_2H_5OH ; 41-метанол; 42-диметиламин; 43-пиридин; 44-триэтиламин; 45-пиррол; 46-диэтилсульфат; 47- γ -бутиролактон; 48-тетрагидропиран; 49- окись триметилена; 50-триэтилфосфат. (по 19)

$$\Delta V_{CD} = 42,44 - 96,26 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - 0,104 B; R = 0,992; S \pm 2,01; \\ 2 \sigma_B = 0,964.$$

Образование водородной связи между хлороформом и органическими донорами в ряде работ исследовалось также методом ЯМР²². Однако и сдвиги ЯМР не коррелируют удовлетворительно с основностью "В" органических растворителей вследствие возмущающего влияния неспецифической сольватации. При

Таблица I

Химические сдвиги ПМР CHCl_3 в растворителях (по²³)
и параметры растворителей

№ Растворитель	Δ ppm	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	δ^2	B	E
I Циклогексан	0	0,2563	0,203	0,068	0	0
2 CCl_4	0,128	0,2742	0,225	0,076	0	0
3 CHCl_3	0,178	0,2563	0,359	0,088	14	3,3
4 Дибутыловый эфир	0,538	0,2421	0,289	0,061	285	0
5 Диоксан	0,578	0,2543	0,223	0,110	237	4,2
6 Диэтиловый эфир	0,680	0,2167	0,344	0,057	280	0
7 Этилацетат	0,714	0,2275	0,374	0,082	181	1,6
8 Динизопропиловый эфир	0,716	0,2256	0,329	0,052	293	0
9 Метилацетат	0,723	0,2218	0,395	0,091	170	3,6
10 Тетрагидрофуран	0,765	0,2451	0,404	0,076	287	0
11 Циклогексанон	0,914	0,2699	0,461	0,104	242	0,5
12 Метилатилкетон	0,922	0,2309	0,461	0,085	209	2,0
13 Триэтиламин	1,158	0,2430	0,243	0,051	650	0
14 Пиперидин	1,608	0,2703	0,381	0,075	706	0

математической обработке наиболее полной сводки для 14 растворителей²³ (Табл. I) нами были получены следующие зависимости:

$$\begin{aligned}
 S &= 0,186 \\
 \Delta &= -0,105 + 2,279 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 1,340 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 6,015 \delta^2 + 0,00185B - \\
 &\quad - 0,0262E; R = 0,987; S = 0,040 \quad \text{и} \\
 \Delta &= -0,545 + 1,597 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 3,068 \delta^2 + 0,00182B; R = 0,986; \\
 S &= 0,081 \quad (\text{рис. 2})
 \end{aligned}$$

Хотя основность растворителей и является наиболее весомым фактором, определяющим величину сдвига Δ хлороформа в ppm, но удовлетворительная связь между этими величинами достигается только при условии учета возмущающих влияний, обусловленных самоассоциацией растворителя, определяемой его плотностью энергии когезии, и полярностью. При исключении из рассмотрения параметра δ^2 общий коэффициент корр-

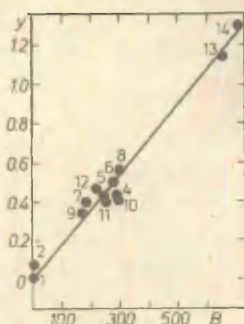


Рис.2. Зависимость функции $y' = \Delta - I,598 f(\varepsilon) - 3,068 \delta^2$ для сдвигов ПМР CHCl_3 от основности B .

чаях, в ряде работ предложено применение двухпараметровых корреляций. Здесь, в первую очередь, следует указать на упоминавшуюся выше модель Фоссетта и Крыговского⁴, основанную на линейной связи с двумя параметрами растворителей — основности DN по¹ и электрофильности (полярности) E_T по⁵. В своих обзорах²⁴ Крыговски убедительно показал неудовлетворительность описания эффектов растворителей на химическую кинетику, равновесия и спектроскопические данные посредством одних физических моделей сольватации. Однако нельзя согласиться с предлагаемой им моделью, учитывающей только одну специфическую сольватацию:

$$Q = Q_0 + \alpha E_T + \beta DN$$

Хотя эта модель применима как для кинетических и спектральных, так и для некоторых термодинамических данных (коэффициенты активностей монов, энтальпии сольватации монов, теплоты растворения), однако удовлетворительная корреляция ($R \geq 0,95$) достигается только для 55% исследованных случаев²⁴. В 35% случаев авторы считают корреляцию приемлимой ($0,9 < R < 0,95$), однако, согласно⁷, такой коэффициент корреляции следует считать плохим. А в 10% случаев величина

ляции R понижается до 0,979, а при исключении параметра полярности — до 0,937. Таким образом, для более слабых водородных связей уже невозможно осуществить однопараметровую корреляцию характеристики связи с параметром основности "B".

Так как однопараметровые корреляции физико-химических величин с отдельными свойствами (характеристиками) растворителей удовлетворительны только в отдельных, частных слу-

$R < 0,9$. Таким образом, в каждом втором случае двухпараметровое уравнение дает неудовлетворительную корреляцию или не дает ее вообще, в то время, как применение четырехпараметрового уравнения, учитывающего и неспецифическую сольватацию, как показано в⁷ и других, более поздних работах, дает результаты существенно лучшие. Более полную картину влияния растворителей дает применение пятипараметрового уравнения, учитывающего плотность энергии когезии растворителя и тем самым его "сопротивления" воздействию внешних факторов. Хотя параметр E_T , как показано в²⁵, включает в себя частично факторы неспецифической сольватации, однако они жестко в нем связаны с параметром электрофильности E и не дифференцированы в зависимости от характера процесса и природы растворенного вещества и поэтому параметр E_T не может правильно описать влияние неспецифической сольватации.

Не удивительно, что и другие одно- или двухпараметровые уравнения, основанные на использовании данных по теплотам комплексообразования, не дают удовлетворительной картины влияния растворителей на происходящие в них процессы. Это, в частности, относится к правилу мультипликативности В.А.Терентьева²⁶ для характеристики водородных связей, согласно которому величины энтальпии образования водородной связи ΔH , константы равновесия комплексообразования $\lg K$ и соответствующие сдвиги полос групп X-H в ИК спектре $\Delta \nu$ описываются уравнением:

$$J = A \times D$$

где "A" и "D" - характеристики донорной и акцепторной способностей взаимодействующих компонентов. Соответствующие величины "A" и "D" получены на основании усреднения данных для ряда реакций образования водородной связи, причем в качестве исходной принята реакция между пиридином и фенолом. Однако предложенное правило соблюдается далеко не всегда или с небольшой точностью, что вполне понятно, если учесть методику определений величин ΔH и K , проводимых всегда в присутствии определенного избытка второго компонента²⁷, т.е. в условиях, допускающих проявление в большей или меньшей степени неспецифической сольватации; относительная величина вносимых ею отклонений зависит от силы самой водородной связи. Понятно так-

же, что лучше всего правило мультипликативности соблюдается для величин спектральных сдвигов $\Delta\nu$, где возможна работа в инертном растворителе с только небольшим избытком второго компонента. Действительно, как показано выше, в большинстве случаев для сильных водородных связей соблюдается хорошая линейная взаимозависимость, хотя введение добавочных членов в уравнение в некоторых случаях может незначительно улучшить корреляцию.

Кроме того, неприменимость правила мультипликативности к константам равновесия показана в работе²⁸ на основании теоретических соображений.

Аналогичные рассуждения следует применить к однопараметровому "правилу произведений кислотно-основных функций молекул" А.В.Иогансена и к двухпараметровой Е-С шкале Драго. Первая из этих шкал²⁹ ставит в основу описания величин эн-тальпий образования водородной связи, интенсивностей и сдвигов частот в ИК спектре формулу:

$$\Delta X = \Delta X_{iH} P_i E_j$$

где " ΔX " — изменение перечисленных свойств в стандартных условиях (в качестве стандартной реакции выбрано взаимодействие фенола с диэтиловым эфиром), а числа P_i и E_j характеризуют, соответственно, кислотную (электроноакцепторную) функцию молекулы A_iH и основную (электронодонорную) функцию молекул B_j в водородных связях". В качестве стандартных электронодонорных функций (Е-факторов) автором приняты значения 0 для CCl_4 и 1,0 для диэтилового эфира.

Таким образом, шкала²⁹ в сущности не отличается от шкалы²⁶ и к ней относятся те же замечания. Действительно, приводимый автором график иллюстрирует взаимную пропорциональность энергий различных водородных связей относительно энергии связи с фенолом, однако в то же время на нем заметен значительный рассев точек.

При попытке осуществления взаимосвязи между величинами "Е-факторов" и соответствующими значениями основностей по Кошело-Пальму "В" (т.е. $\Delta\nu_{PHOH} \equiv \Delta\nu_{MeOH}$) для 27 точек (табл.2) корреляция неудовлетворительная (рис.3):

"Е-фактор" = $(0,320 \pm 0,076) + (0,0237 \pm 0,0087)B$; $R = 0,868$; $S = 0,203$

Таблица 2

"Е-факторы" основности растворителей по Иогансену²⁹
и параметры растворителей

№	Растворитель	«Е»	В	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	σ^2	Е Пальм
1	CCl ₄	0	0	0,2742	0,225	0,076	0
2	Диэтиловый эфир	1,0	280	0,2167	0,344	0,057	0
3	Тетрагидрофуран	1,04	287	0,2451	0,404	0,076	0
4	Дюксан	0,94	237	0,2543	0,223	0,110	4,2
5	Фенетол	0,62	158	0,2979	0,341	0,100	0,8
6	Дифениловый эфир	0,42	123	0,3340	0,321	0,068	0
7	Диметилформамид	1,17	291	0,2584	0,488	0,198	2,6
8	Ацетон	0,90	224	0,2201	0,465	0,095	2,1
9	Этилацетат	0,88	181	0,2275	0,374	0,082	1,6
10	Трибутилфосфат	1,24	283	0,2555	0,397	0,040	6,3
11	Диметилсульфоксид	1,27	362	0,2826	0,485	0,225	3,2
12	Сульфолан	0,92	157	0,2849	0,483	0,133	2,3
13	Метилнитрат	0,55	65	0,2327	0,480	0,170	5,1
14	Триэтиламин	1,70	650	0,2430	0,243	0,051	0
15	Диметиланилин	0,70	422	0,3225	0,362	0,095	0
16	Пиридин 1,53 или	1,30	472	0,2989	0,441	0,104	0
17	Ацетонитрил	0,75	160	0,2106	0,480	0,140	5,2
18	Бензонитрил	0,68	155	0,3084	0,471	0,123	0
19	Бензол	0,27	48	0,2947	0,231	0,085	2,1
20	<i>Et-O-t-Bu</i>	1,22	298	В литературе			
21	<i>t-Bu₂O</i>	1,38	321	отсутствуют			
22	Окись пропилена	0,82	282	величины "Е"			
23	Фуран	0,35	103	данные не включались			
24	Дибутилсульфид	0,80	252	в расчет по пятипа-			
25	Бензофенон	0,85	192	раметровому уравнению			
26	Диметилсульфат	0,68	75				
27	Me ₂ NO	1,47	467				

Применение пятипараметрового уравнения к 19 точкам, для которых имеются все соответствующие параметры, существенно улучшает корреляцию ($R = 0,937$), а после исключения наиболее отклоняющейся точки №15 (диметиланилин) достига-

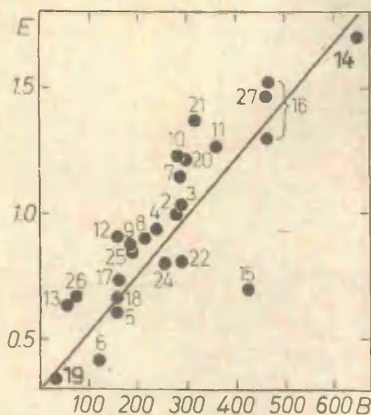


Рис.3. Взаимозависимость между фактором основности "Е" Иогансена²⁹ и основностью В

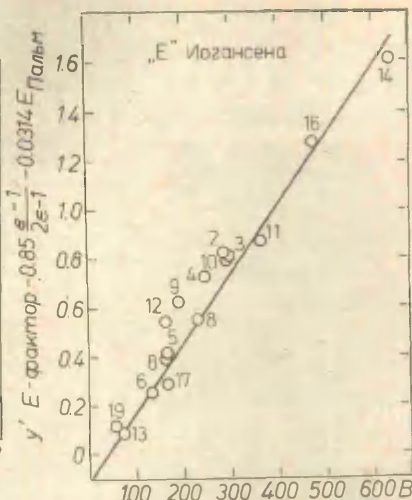


Рис.4. Взаимозависимость между функцией $y' = "E" - 0,830 f(E) - 0,0314 E_{\text{Пальм}}$ и основностью В.

гается превосходная корреляция ($R = 0,982$). Вероятно, исходные данные для диметиланилина ошибочны, т.к. эта точка наиболее сильно отклоняется и в однопараметровой зависимости между "Е-фактором" и "В" - при ее исключении R возрастает сразу до 0,924!

Для 18 точек получено уравнение:

$$\begin{aligned} \text{"Е-фактор"} &= 0,107 + 0,011 \frac{(n^2-1)/(n^2+2)}{\frac{E-1}{2E+1}} + 1,009 \frac{E-1}{2E+1} - 0,621 \delta^2 + \\ &+ 0,0026B + 0,034E_{\text{Пальм}}; R = 0,982; S = 0,092; \\ \ell_{01} &= 0,234; \ell_{02} = 0,278; \ell_{03} = 0,062; \ell_{04} = 0,939; \\ \ell_{05} &= 0,048 \end{aligned}$$

Исключение малозначимых параметров позволяет упростить уравнение:

$$\begin{aligned} \text{"Е-фактор"} &= -0,100 + 0,830 \frac{E-1}{2E+1} + 0,0026B + 0,0314E_{\text{Пальм}} \\ R &= 0,980; S = 0,093 \quad (\text{Рис.4}) \end{aligned}$$

или немного хуже:

$$\text{"Е-фактор"} = -0,097 + 1,030 \frac{E-1}{2E+1} + 0,00255B; R = 0,970; S = 0,115$$

Таким образом, шкала "Е-факторов" сводится к шкале основностей, основанной на водородной связи "В", однако, эти первые величины подвержены еще возмущающему влиянию неспецифической сольватации, обусловленной полярностью растворителей, и в меньшей мере - влиянию электрофильной сольватации.

Также те соображения действительны и по отношению к Е - С шкале Драго³⁰. Этот автор указал на несоблюдение в ряде случаев предлагаемой в работах Гутмана пропорциональности между величинами энтальпий комплексообразования различными акцепторами с одними и теми же донорами и их донорными числами \overline{DN} . Для корректировки этих расхождений им было предложено на основании теории "мягких" и "жестких" кислот и оснований двухпараметровое уравнение:

$$\Delta H = E_A E_B + C_A C_B$$

где А и В - индексы, относящиеся к реагентам (кислоте и основанию Льюиса), а Е и С - соответствующие их характеристики, полученные путем статистической обработки данных ряда реакционных серий. Однако уже самим автором указано, что при обработке литературных данных с целью получения величин Е и С в ряде случаев получаются значительные стандартные отклонения. Не вполне ясен также физический смысл предлагаемых параметров (electrostatic and covalent contributions - Драго). При расчетах по предлагаемой в³⁰ формуле в ряде случаев отмечаются заметные расхождения с экспериментальными значениями энтальпий комплексообразования. С целью устранения влияния этих расхождений Драго в более поздних работах отказывается от спектрофотометрического определения величин ΔH и предлагает использовать только калориметрические результаты. Однако, по сути, формула Драго страдает тем же первородным грехом, что и другие одно- или двухпараметровые зависимости - в них не учитываются неспецифические взаимодействия.

При проверке корреляции между характеристикой основности S_B по Драго и основностью "В" для 24 соединений (таблица 3), для которых имеются все необходимые данные получен довольно низкий коэффициент корреляции $R = 0,872$.

Таблица 3
Ковалентные C_B и электростатические E_B характеристики
растворителей по Драго³⁰ и их основности "В"

№	Растворитель	C_B	E_B	В
1	Пиридин	6,40	1,17	472
2	Диметил	3,46	1,36	473
3	Этиламин	6,02	1,37	667
4	Диэтиламин	8,83	0,866	637
5	Триэтиламин	11,09	0,991	650
6	Ацетонитрил	1,34	0,886	160
7	Диметилформамид	2,48	1,23	291
8	Диметилацетамид	2,58	1,32	343
9	Этилацетат	1,74	0,975	181
10	Метилацетат	1,61	0,903	170
11	Ацетон	2,33	0,987	170
12	Диэтиловый эфир	3,25	0,963	280
13	Диизопропиловый эфир	3,19	1,11	279
14	Дибутиловый эфир	3,30	1,06	285
15	Диоксан	2,38	1,09	237
16	Тетрагидрофуран	4,27	0,978	287
17	Диметилсульфоксид	2,85	1,34	362
18	Сульфолан	3,16	1,38	157
19	Тетраметилмочевина	3,10	1,20	336
20	Бензол	0,681	0,525	48
21	п-Ксилол	1,78	0,416	68
22	Мезитилен	2,19	0,574	77
23	Гексаметилфосфотриамид	3,55	1,52	471
24	Пиперидин	9,32	1,01	706

$$C_B = -(0,0789 \pm 0,5353) + (0,0119 \pm 0,0014)B \quad R = 0,872$$

Применение пятипараметровой зависимости улучшает корреляцию, но недостаточно ($R = 0,933$) и только исключение из рассмотрения "сомнительных" точек № 3, 5, 24 (этиламин, триэтиламин, пиперидин) приводит к уравнению с удовлетворительным коэффициентом корреляции. Для 21 точек:

$$C_B = -3,049 + 15,345 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 3,988 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - 25,484 \delta^2 + \\ + 0,0123B - 0,0386E; R = 0,969; S = 0,638; z_{01} = 0,029 \\ z_{02} = 0,064; z_{03} = 0,176; z_{04} = 0,894; z_{05} = 0,557$$

Так как параметры полярности и электрофильности мало-значимы, то:

$$C_B = -0,867 + 9,277 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 15,393 \delta^2 + 0,124B; R = 0,964; \\ S = 0,645$$

Исключение параметров $f(n)$ или δ^2 понижает корреляцию более существенно — величина R становится равной 0,951 или 0,898 соответственно.

Интересно отметить, что на связь между величинами основностей термодинамической C_B и спектральной B весомо влияют параметры поляризуемости и плотности энергии когезии. Первый из них, как указывалось уже выше, существенный для связи термодинамической шкалы донорных чисел с спектральной шкалой "B"; параметр δ^2 улучшает эту взаимозависимость, хотя и менее весомый¹⁹. Значение фактора плотности энергии когезии, т.е. энергии самоассоциации молекул растворителя становится понятным, если принять, что в ассоциированной структуре жидкости³¹ необходимо создать полость для внедрения растворяющейся молекулы газа^{8,32}, перехода растворенного вещества из другой жидкой фазы или образования комплекса. Необходимая затрата энергии на образование полости тем больше, чем сильнее взаимосвязь между молекулами растворителя; при этом коэффициент при члене уравнения регрессии, содержащем плотность энергии когезии, коррелирует со знаком "минус". Шкала Драго построена на базе величин энтальпий комплексообразования. Аналогичная роль параметра δ^2 была отмечена нами при рассмотрении влияния свойств растворителя на энтальпии образования комплексов с иодом³³.

В противоположность шкале C_B , предложенная Драго шкала электростатических вкладов E_B (для оснований) не коррелируется ни с одним из рассматриваемых параметров, ни с любой их комбинацией. Ближе всего этот параметр связан, вероятно, с полярностью растворителя. По пятипараметровому уравнению для 24 точек из табл.3 получено уравнение:

$$E_s = 0,147 + 0,129 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + 1,631 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + 0,515 \delta^2 + 0,00057B + \\ + 0,0068E; R = 0,811; S = 0,184; Z_{01} = 0,014; Z_{02} = 0,705 \\ Z_{03} = 0,502; Z_{04} = 0,483; Z_{05} = 0,276$$

Для достижения удовлетворительной корреляции ($R = 0,970$) необходимо исключить из рассмотрения 6 точек, т.е. 25% от их общего количества, что едва ли правомочно. Парный коэффициент корреляции по параметру полярности возрастает тогда до $Z = 0,925$; параметры поляризуемости и основности в этом контексте практически незначимы. Таким образом, с значительной правдоподобностью можно считать, что действие фактора E_s связано в основном с неспецифической сольватацией рассматриваемых в³⁰ комплексов, обусловленной полярностью второго компонента.

Необходимо еще рассмотреть " β "-шкалу основностей Камлета и Тафта³⁴, построенную на основании сдвигов UV -спектров *p*-нитроанилина в различных растворителях. Для характеристики водородных связей ("влияние полярности растворителя") авторы первоначально предлагали двухпараметровую шкалу донорностей-акцепторностей водородных связей, позже дополненную третьим π -параметром, характеризующим неспецифическую сольватацию. Не останавливаясь детально на подробностях предложенной в³⁴ шкалы, укажем только на ее некоторые недостатки: 1) шкала разработана для относительно небольшого числа растворителей (около 30); 2) сдвиги максимумов поглощения в UV -спектре обычно менее точно регистрируются, нежели сдвиги ИК-частот, а предлагаемая в³⁴ шкала основывается на разности частотных сдвигов двух соединений — *p*-нитроанилина и *N,N*-*p*-нитро-диэтиланилина; 3) единый параметр неспецифической сольватации π не дифференцирует раздельного и в большинстве случаев различного влияния на физико-химические процессы полярности и поляризуемости среды; 4) в ряде случаев, как указывают авторы³⁴, необходима разбивка β -шкалы на спиртовые и неассоциированные растворители.

Шкалу β также можно связать посредством полипараметрового уравнения с шкалой основностей "В". При рассмотрении всех 28 точек, приведенных в таблице 4, общий коэффициент

Таблица 4

Шкала акцепторностей водородных связей β по³⁴
и параметры соответствующих растворителей

№	Растворитель	β	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	δ^2	B	E
1	Анизол	0,247	0,3030	0,345	0,097	155	1,4
2	Диоксан	0,386	0,2543	0,223	0,110	237	4,2
3	Нитробензол	0,393	0,3215	0,479	0,113	67	0
4	Бензонитрил	0,409	0,3084	0,470	0,123	155	0
5	Метилацетат	0,456	0,2218	0,395	0,091	170	1,6
6	Этилацетат	0,481	0,2275	0,385	0,082	181	1,6
7	Диэтиловый эфир	0,488	0,2167	0,344	0,057	280	0
8	Дибутиловый эфир	0,490	0,2421	0,289	0,061	285	0
9	Ацетон	0,499	0,2201	0,465	0,105	224	2,1
10	Метилэтилкетон	0,504	0,2309	0,461	0,084	209	2,0
11	Тетрагидропиран	0,512	0,2531	0,440	0,081	290	(0)
12	Тетрагидрофуран	0,523	0,2465	0,405	0,076	287	0
13	Циклогексанон	0,534	0,2699	0,460	0,104	242	0,5
14	Пиридин	0,661	0,2989	0,441	0,104	472	0
15	Триэтиламин	0,686	0,2430	0,243	0,051	650	0
16	Диметилформамид	0,710	0,2584	0,488	0,198	291	2,6
17	Диметилацетамид	0,749	0,2627	0,480	0,199	343	2,4
18	N-метилпирролидон	0,754	0,2773	0,488	0,121	319	1,3
19	Диметилсульфоксид	0,752	0,2826	0,485	0,225	362	3,2
20	(Me ₂ N) ₃ PO	0,990	0,2730	0,475	0,096	471	0
21	трет-Бутанол	0,950	0,2343	0,434	0,110	247	5,2
22	изр-Пропанол	0,920	0,2302	0,460	0,131	236	8,7
23	n-Бутанол	0,850	0,2421	0,467	0,112	231	10,8
24	Этанол	0,770	0,2214	0,469	0,167	235	11,6
25	Метанол	0,620	0,2034	0,478	0,201	218	14,9
26	Бензиловый спирт	0,560	0,3139	0,445	0,169	208	10,9
27	Этиленгликоль	0,510	0,2593	0,481	0,388	224	15,0
28	Вода	0,140	0,2051	0,491	0,592	156	21,8
29	Этилбензоат	0,431	0,2966	0,385	0,064	142	?
30	Этилхлорацетат	0,363	0,2545	0,463	0,096	125	?

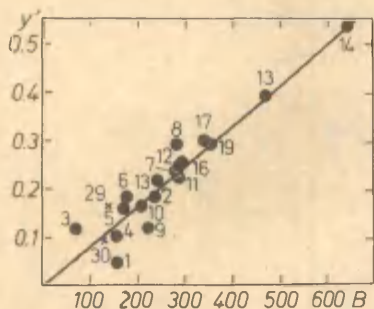


Рис.5. Зависимость функции $y' = \beta + 1,243 f(n) - 0,593 f(\varepsilon) + 1,192 \delta^2$ от основности "В" для неассоциированных растворителей. № точек соответствуют табл.4.

$$\beta = 0,267 - 1,267 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 0,585 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + 1,233 \delta^2 +$$

$$+ 0,00081B - 0,0018E; R = 0,966; s = 0,043; \rho_{01} = 0,121;$$

$$\rho_{02} = 0,306; \rho_{03} = 0,526; \rho_{04} = 0,715; \rho_{05} = 0,103.$$

Поочередное исключение отдельных параметров понижает величину R соответственно до 0,929; 0,926; 0,918; 0,658 и 0,965. Таким образом, параметр электрофильности оказывается незначимым. Определяющим является параметр основности, но учет факторов неспецифической сольватации и плотности энергии когезии существенно улучшает корреляцию:

$$\beta = 0,257 - 1,243 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 0,593 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + 1,192 \delta^2 +$$

$$+ 0,00081B; R = 0,965; s = 0,041.$$

Достоверность приведенного уравнения регрессии подтверждается тем, что на нее хорошо укладываются данные для точек № 29 и 30, не учитываемых в первичном расчете, т.к. для них неизвестны величины параметра электрофильности "Е".

Для точек № 21-28 (спирты) получены уравнения:

$$\beta = -0,697 - 1,131 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 5,225 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - 0,521 \delta^2$$

$$- 0,055E; R = 0,988; s = 0,063 (\text{при незначимости параметра основности}) \text{ и:}$$

корреляции крайне низок $R = 0,817$. Однако при условии разбивки их на две группы — неассоциированных растворителей (№ 1-20) и спиртов (№ 21-28) корреляция существенно улучшается. Для первой из этих групп $R = 0,915$ и после исключения наиболее отклоняющихся точек № 18 (N-метилпирролидон) и № 20 (гексаметилфосфотриамид) повышается до $= 0,966$:

$$\beta = -2,058 + 7,740 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - 0,521 \delta^2 - 0,061E; R = 0,981; \\ S = 0,069$$

Исключение параметра полярности понижает до 0,952; при исключении δ^2 $R = 0,970$, а при исключении E - $R = 0,920$. Следовательно, для спиртов шкала β приближается, скорее всего, к шкале "полярностей" Райхардта E_T^5 .

Таким образом, для описания влияния растворителей на процессы, происходящие в растворах, необходимо, в общем случае, использовать пятипараметровое уравнение, учитывающее явления как специфической, так и неспецифической сольватации, а также плотность энергии когезии растворителя. Шкалы основностей, предлагаемые различными авторами, эквивалентны и возможен их взаимный пересчет. По нашему мнению, наиболее целесообразно использование одной из двух шкал: донорных чисел DN или основностей $B_{\text{Р/ОН}}$. Обе эти шкалы только незначительно подвержены возмущающим влияниям неспецифической сольватации. Первая из них, благодаря большим численным величинам тепловых эффектов смешения веществ с $SeCl_5$ (порядка нескольких единиц или нескольких десятков ккал/моль) практически нечувствительна к значительно меньшим эффектам неспецифической сольватации. Однако значения DN приведены только для около 70 соединений и их получение требует прецизионных калориметрических измерений. Значения основностей "В" приведены в литературе для нескольких сотен соединений, соответствующие спектральные данные получаются легко и с большой точностью, а условия снятия ИК-спектров (разбавленный раствор в CCl_4 при относительно небольшом избытке донора по отношению к фенолу) обеспечивают практически полное подавление неспецифической сольватации. Обе шкалы дополняют друг друга. Из-за происходящей химической реакции нельзя получить величины "В" для хлорангидридов кислот, неорганических хлоридов и других веществ подобного характера. В свою очередь, приводимые значения донорных чисел (теплот смешения с $SeCl_5$) для спиртов, воды, разлагающих пятихлористую сурьму, навряд ли точны. Но так как обе шкалы легко пересчитываются друг в друга¹³, то недостающие величины одной шкалы легко получить из соответствующих дан-

ных второй шкалы.

Общим недостатком шкал DN и "В" (как, впрочем, любой из рассмотренных выше шкал) является их эмпиричность: они не связаны непосредственно со строением молекул и не имеют теоретического обоснования. Кроме того, может вызывать возражения подбор растворителей: донорные числа получены в растворе дихлорэтана, а известно, что в среде CCl_4 величины энтальпий смешения доноров с $SbCl_5$ отличны^{35,36}. С другой стороны, CCl_4 , применяемый в качестве растворителя при спектральном определении величин "В", сам по сути дела является слабым акцептором, т.е. может частично конкурировать с фенолом (или другими акцепторами электронов) за молекулу донора. Вероятно, методически более обоснованной была бы шкала, основанная на величинах свободной энергии сольватации электронов³⁷, однако такие данные экспериментально получаются трудно и в настоящее время имеются только для воды, метанола и ДМА. Поэтому сейчас можно рекомендовать применение для учета влияния основности растворителей на поведение растворенных веществ посредством полипараметровых уравнений шкалу V_{PhOH} как наиболее репрезентативную и точную.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Гутман. Химия координационных соединений в неводных растворах. "Мир", М.1971, с.22-48.
2. Т. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41 767 (1968).
3. S. Searles, M. Tamres, J. Am. Chem. Soc. 73, 3704 (1951); S. Searles, M. Tamres, G. M. Barrow, J. Am. Chem. Soc. 75, 71 (1953).
4. T. M. Krygowski, W. R. Fawcett, J. Am. Chem. Soc. 97, 2143 (1975); W. R. Fawcett, T. M. Krygowski, Austral. J. Chem. 28, 2115 (1975).
5. Хр. Райхардт, Растворители в органической химии. Изд. "Химия", Л. 1972, стр. 124.
6. D. N. Kevill, G. M. Lin, J. Am. Chem. Soc. 101, 3916 (1979).
7. I. A. Koppel, V. A. Palm, in "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum Press, L-NY, p. 203-279.

8. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг, *Д. Неорг. хим.* 24, 2183 (1979); Реакц. опос. орган. соед. 15, 547, 561 (1978); 16, 86, 159 (1979).
9. H.J.Hildebrand, R.L.Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold Publ.Corp. N-Y, 1950.
10. **В.А.Коппель, А.И.Пав, Реакц.спос.орган.соед.** 11, 121 (1974).
11. L.J.Bellamy, H.E.Hallam, R.L.Williams, *J.Chem.* ос. 1120 (1958).
12. Т.Кagiya, Y.Sumida, T.Tachi, *Bull.Chem.Soc.Japan* 43, 3716 (1970).
13. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг, *Реакц.способн.орг.соед.* 16, 103 (1979)
14. Т.М.Barakat, N.Legye, A.D.E.Pullin, *Trans.Paraday Soc.* 59, 1764 (1963); 59, 17773 (1963). Т.М.Barakat, N.Legye, A.D.E.Pullin, *Trans.Parad.Soc.* 62, 2674 (1966).
15. A.G.Burden, G.Collier, J.Shorter, *J.Chem.Soc.* 1976, Perkin Trans.p.II, 1627.
16. M.Tamres, S.Searles et al., *J.Am.Chem.Soc.* 76, 3983 (1954).
17. M.Tamres, *J.Am.Chem.Soc.* 74, 3575 (1952).
18. Дл.Пиментел, Д.Мак-Клеллан, *Водородная связь "Мир"*, М.1964, с.72-88.
19. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг, *Укр.хим.к.* 46, 83 (1980).
20. R.C.Lord, B.nolin, H.D.Stidham, *J.Am.Chem.Soc.* 77, 1365 (1955).
21. E.W.Abel, D.A.Armitage, D.B.Brady, *Trans. Faraday Soc.* 62, 3459 (1966).
22. W.G.Paterson, D.M.Cameron, *Canad.J.Chem.* 41, 198 (1963); **В.Ф.Быстров, В.П.Лезина, Оптика и спектр.** 16, 790 (1964).
23. J.F.Bertram, M.Rodriguez, *Org. Magn. Res.* 12, 92 (1979).
24. J.B.Czermiński, Т.М.Krygowski, *Wladom.chem.* 32, 259 (1978); 32, 597 (1978).
25. **Д.С.Садовский, Б.В.Панченко, И.М.Олейник, В.А.Дадали, Укр.хим.к.: 42**, 641 (1979).

26. **В.А.Терентьев**, *Ефиз.хим.* 46, 1918, 2457 (1972).
27. H.A.Benesi, J.H.Hildebrand, J.Am.Chem.Soc. 71, 2703 (1949)
28. **Д.С.Садовский**, **Б.В.Панченко**, **И.М.Олейник**, **В.А.Дадали**,
Укр.хим.н. 45, 641 (1979).
29. **А.В.Иогансен**, *Теор.и экспр.химия*, 7, 302 (1971).
30. R.S.Drago, *Structure and Bonding* 15, 73 (1974); R.S.Drago,
L.B.Parr, C.S.Chamberlain, J.Am.Chem.Soc. 99, 3203 (1977)
R.S.Drago, W.S.Wayland, J.Am.Chem.Soc. 87, 3571 (1965).
31. **Я.И.Френкель**, *Собр.соч.т.3.Изд.АН СССР*, 1959, с.200.
32. H.Mayer, *Pure a.Appl.Chem.* 51, 1697 (1979).
33. **Р.Г.Макитра**, **Я.Н.Пирог**, *Реакц.способн.орг.соед.* 16, 44 (1979)
34. M.J.Kamlet, R.W.Taft, J.Am.Chem.Soc. 98, 377 (1976);
M.J.Kamlet, M.S.Jones, R.W.Taft, J.Chem.Soc. 1973, Perkin
Trans.p.II, 342; R.H.Minnsinger, M.E.Jones, M.J.Kamlet,
J.org.Chem. 42, 1929 (1977).
35. **Т.А.Пестова**, **И.И.Гольдштейн**, **Е.И.Гурьянова**, *Тезисы докл.*
8 Всес.конфер. по калориметрии и хим.термодинамике,
Иваново 1979, с.182 (РЖХим 1980, 2 Б 1507).
Yau Yan Lim, R.S.Drago, *Inorg.Chem.* 11, "0" (1972);
G.Oloffson; I.Olofsson, J.Am.Chem.Soc. 65, 7231 (1973).
36. **Е.А.Каневский**, **Е.И.Бучихин**, **Т.В.Загорская**, *Коорд.хим.*
5, 1429 (1979).
37. Hideo Imai, Kazuo Yamashita, *Bull.Chem.Soc.Japan*,
51, 3103 (1978).

АЛКИЛОВЫЕ И АЛКЕНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ СУЛЬФОКИСЛОТ. XXV. КОРРЕЛЯЦИЯ КОНСТАНТ ГАММЕТА-ТАФТА С НЕКОТОРЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ПМР-, ЯКР-, ИК-, УФ-СПЕКТРОВ И ДИПОЛЬНЫМИ МОМЕНТАМИ РЯДА ЭФИРОВ СУЛЬФОКИСЛОТ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ

Р.В.Сендега

Одесский политехнический институт

Поступило 5 октября 1980г. .

Исследованы спектры ПМР пропаргилбензолсульфонатов с заместителями в бензольном кольце. Обнаружены корреляции между химическими сдвигами протонов водорода бензольного кольца и протонами α -метиленовой группы пропаргилбензолсульфоната, являющейся реакционным центром и константами заместителей в бензолсульфокислоте. Сопоставлено влияние структурных факторов X и Y в соединениях $X-SO_2-Y$ на взаимосвязь между физическими параметрами молекул по данным спектров ПМР-, ЯКР-, ИК-, УФ- и дипольными моментами и константами Гаммета-Тафта.

В литературе уделяется серьезное внимание исследованию зависимости физических параметров молекул сульфосоединений от констант Гаммета по изменению частот в спектрах ЯКР¹⁻³, по изменению частот и интенсивностей в ИК-спектрах⁴⁻¹², по смещению максимумов электронных полос поглощения в УФ-спектрах¹³⁻¹⁸ и наконец, по изменению величин дипольных моментов¹⁹⁻²².

Ранее нами было показано^{14,21}, что между изменениями в величинах дипольных моментов и константами заместителей Гаммета имеется количественная зависимость. Наличие линейной зависимости между смещением полос симметричных (ν_s) и антисимметричных (ν_{as}) валентных колебаний сульфогруппы в эфирах сульфокислот и электронными эффектами заместителей указывалось в работе⁶. Положение частот и интенсивность полос ν_s и ν_{as} связей S-O в соединениях XSO_2Y существенным образом зависят от природы заместителей X и Y и агрегатного

состояния. В зависимости от заместителей X и Y и агрегатного состояния наблюдается корреляция либо между ν_s и δ -константами заместителей Гаммета, либо между ν_{as} и δ . При этом, наблюдается расщепление и перераспределение интенсивности полос поглощения в области ν_s и ν_{as} .

Представляет интерес исследование причин, приводящих к нарушению корреляций, расщеплению полос и перераспределению их интенсивности.

В связи с этим, нами исследованы спектры ПМР замещенных пропаргилбензолсульфонатов и сопоставлена зависимость физических параметров молекул от констант Гаммета для различных соединений, содержащих сульфогруппу. Обсуждаются причины приводящие к нарушению корреляций и расщеплению полос в области симметричных и антисимметричных валентных колебаний серусодержащих соединений.

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я ч а с т ь

Эфиры получены по методике²³. Чистоту эфиров проверяли хроматографическим методом. Спектры ПМР эфиров записаны на спектрометре "Т-60" фирмы "Varian" с рабочей частотой 60 МГц в растворах CCl_4 , внутренний стандарт- тетраметилсилан при температуре $30 \pm 1^\circ C$. Химические сдвиги протонов определены в δ -шкале (м.д.) по отношению к тетраметилсилану.

О б с у ж д е н и е р е з у л ь т а т о в

Изучение эфиров сульфокислот методом ПМР позволяет получить ценную информацию о распределении электронной плотности в молекулах этого класса соединений. Величина химического сдвига в спектрах ПМР должна существенным образом зависеть от состояния атома серы в связи C-S и S-O_{эф} (где O_{эф} - эфирный кислород), состояния 2p-орбиталей атома кислорода и влияния заместителей X в бензольном кольце.

Как видно из табл. I, при увеличении электроноакцепторной способности, заместителя X, химический сдвиг ароматических протонов и протонов α -метиленовой группы ($-CH_2-$) увеличивается,

Таблица I

Химические сдвиги протонов замещенных пропаргилбензол-
сульфонатов. $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

№ п.п.	X	$\delta_{\text{H}_\text{Ar}}$	$\delta_{\text{-CH}_2}$	$\delta_{\text{-CH-}}$	$\kappa \cdot 10^6, \text{I/сек},$ этанол, 50°
1.	CH_3O	7.36	4.61	2.56	3.72
2.	$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}$	7.38	4.61	2.56	3.80
3.	CH_3	7.50	4.62	2.56	4.19
4.	C_4H_9	7.49	4.62	2.56	4.20
5.	C_2H_5	7.49	4.62	2.56	4.20
6.	H	7.60	4.65	2.57	7.16
7.	Cl	7.70	4.68	2.57	18.6
8.	Br	7.71	4.68	2.57	19.0
9.	CN	8.10	4.74	2.58	63.2
10.	NO_2	8.20	4.76	2.58	93.3

что свидетельствует об их электронном дезэкранировании в указанном ряду эфиров. Наиболее чувствительны к влиянию заместителей – ароматические протоны, поскольку передача электронного влияния заместителя X и сульфогруппы осуществляется непосредственно. В серии п-замещенных пропаргилбензолсульфонатов наблюдается линейная корреляция между величинами химических сдвигов ароматических протонов и δ -константами заместителей X (см. рис.). Эта зависимость может быть представлена уравнением (I).

$$\delta_{\text{H}_\text{Ar}} = 7.60 + (0.794 \pm 0.078)\delta \quad ; \quad r = 0.984 \quad (\text{I})$$

Величины химических сдвигов протонов пропаргилевой группы свидетельствуют о том, что передачу влияния заместителей X через сульфогруппу и эфирный кислород испытывает только α -метиленовая группа спиртовой составляющей, которая является реакционным центром в реакциях нуклеофильного замещения^{24,25}. Передача влияния заместителей X на концевую группу $-\text{CH}$ пропаргилбензолсульфоната отсутствует. Корреляция $\delta_{-\text{CH}_2}$ с δ либо δ° -константами Гаммета имеет линейный характер. Уравнения прямых имеют вид (2,3):

$$\delta_{\text{сн}_2} = 4.64 + (0.155 \pm 0.096) \sigma^\circ ; \quad \rho 0.985 \quad (2)$$

$$\delta_{\text{сн}_1} = 4.65 + (0.143 \pm 0.082) \sigma^\circ ; \quad \rho 0.982 \quad (3)$$

Влияние заместителей X на ароматические протоны в пять раз больше, нежели на протоны α -метиленовой группы спиртовой составляющей. Отмеченное влияние заместителей на реакционный центр эфиров, которым является α -углеродный атом спиртовой составляющей, проявляется и в реакционной способности последних, как это следует из сопоставления констант скоростей этанолиза (табл. I).

Таким образом, наличие корреляции между химическими сдвигами ароматических протонов и σ° -константами заместителей указывает на наличие эффекта сопряжения между ними. По крайней мере, корреляция $\delta_{\text{H}_{\text{ar}}} - \sigma^\circ$ значительно лучше ($\rho 0.984$), нежели $\delta_{\text{H}_{\text{ar}}} - \sigma^\circ$ ($\rho 0.952$). Между величинами химических сдвигов протонов α -метиленовой группы спиртовой составляющей эфиров существует корреляция как с σ° - так и σ° -константами заместителей X. При этом, коэффициент корреляции фактически одинаков как для σ° , так и для σ° . Причину этого явления прежде всего следует искать в пространственной особенности строения эфиров сульфокислот, согласно которой алкил-, алкенил- и арилбензол(алкил)сульфонаты существуют в конформации с гош-расположением алкильных и арильных радикалов. На основании исследования дипольных моментов было установлено, что спиртовая составляющая эфиров выведена из плоскости C-O-S на угол $40-60^\circ$ в направлении атома кислорода сульфогруппы^{14,26,27}, прерывая таким образом сопряжение между двумя фрагментами молекулы $\text{XAr}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2$ и $\text{OAr}(\text{C}_6\text{H}_5)$. К аналогичному выводу пришли авторы²⁸ при исследовании эффекта Керра арилметансульфонатов. Было показано, что полярность и поляризуемость молекул эфиров соответствуют перпендикулярности плоскостей ароматического кольца и C-O-S ($\psi = 90^\circ$) и преобладанию гош-конформации цепи C-S-O-C.

Проведено значительное количество исследований по влиянию заместителей в ароматическом кольце на изменения параметров физических методов исследования с целью определения способности передачи их электронных эффектов. Различные корреляции

Таблица 2

Взаимосвязь между физическими параметрами молекул
и константами Гаммета-Тафта

Формула соединения	Метод	Коррели- руемые парамет- ры	Характер зависи- мости	Литера- тура
I	2	3	4	5
$\text{AlkSO}_2\text{Cl}^{35}$	ЯКР	$\nu_m - \sigma$	линейна	I
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}^{35}$	ЯКР	$\nu_m - \sigma$	линейна	I
$\text{X}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{X}_4\text{C}_6\text{H}\text{SO}_2\text{Cl}$	ЯКР	$\nu_m - \sigma$	линейна	2
$\text{X}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{X}_4\text{C}_6\text{H}\text{SO}_2\text{F}$	ЯКР	$\nu_m - \sigma$	линейна	2
RSO_2Cl	ЯКР	$\nu_m - \sigma^*$	линейна	3
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CF}_3$	ИК	$\nu_s - \sigma$	линейна	4
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CF}_3$	ИК	$\nu_{as} - \sigma$	линейна	4
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$	ИК	$\nu_s - \sigma$	не линейна	5
	ИК	$\nu_{as} - \sigma$	линейна	5
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	ИК	$\nu_s - \sigma^\circ$	не линейна	6
	ИК	$\nu_{as} - \sigma^\circ$	линейна	6
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	ИК	$\nu_s - \sigma^\circ$	не линейна	6
	ИК	$\nu_{as} - \sigma^\circ$	линейна	6
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	ИК	$\nu_s - \sigma^\circ$	не линейна	6
	ИК	$\nu_{as} - \sigma^\circ$	линейна	6
$\text{AlkSO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	ИК	$\nu_s - \sigma^*$	линейна	7
	ИК	$\nu_{as} - \sigma^*$	линейна	7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{X}$	ИК	$\nu_s - \sigma$	не линейна	7
	ИК	$\nu_{as} - \sigma$	не линейна	7
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$	ИК	$\nu_s - \Sigma \sigma^+$	линейна	8
	ИК	$\nu_{as} - \Sigma \sigma^+$	линейна	8
$\text{X}-2-\text{ClC}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-4$	ИК	$\nu_s - \sigma$	не линейна	9
	ИК	$\nu_{as} - \sigma$	линейна	9
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	ИК	$\nu_s - \sigma, \sigma^\circ$	не линейна	10
	ИК	$\nu_{as} - \sigma, \sigma^\circ$	не линейна	10
$\text{Alk}(\text{Ar})\text{SO}_2\text{Alk}(\text{Ar})$	ИК	$\nu_s - \Sigma \sigma^*$	линейна	II
	ИК	$\nu_{as} - \Sigma \sigma^+$	линейна	II

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$	ИК	$\nu_s + \nu_{as} - 6$	линейна	12
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$	УФ	$\lambda - 6_c^+$	линейна	13
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	УФ	$\lambda - 6_c^+$	не линейна	14
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	УФ	$\lambda - 6_c^+$	линейна	15
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Br}$	УФ	$\lambda - 6_c^+$	линейна	16
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$	УФ	$\lambda - 6_c^+$	линейна	17
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$	УФ	$\lambda - 6_c^+$	линейна	18
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	УФ	$\lambda - 6_c^+$	не линейна	19
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	УФ	$\lambda - 6_c^+$	не линейна	19
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	УФ	$\lambda - 6_c^+$	не линейна	19
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	УФ	$\lambda - 6_c^+$	не линейна	19
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$	ДМ	$\mu - 6^\circ$	линейна	20
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	ДМ	$\mu - 6^\circ$	линейна	21
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	ДМ	$\mu - 6^\circ$	линейна	22
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{X}$	ДМ	$\mu - 6^\circ$	линейна	22
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	ДМ	$\mu - 6^\circ$	линейна	14

сульфосоединений, в которых исследовано влияние заместителей X и Y в соединениях XSO_2Y , представлены в табл.2. Как видно из таблицы 2, отсутствие корреляций имеет место при исследовании ИК-^{5-7,9,10} и УФ-спектров^{14,19}. Однако вызывает удивление тот факт, что для одного и того же соединения в одних и тех же условиях исследования спектров, наблюдается отсутствие корреляций только одной из полос и как правило с ν_s . Это противоречит известным фактам, ибо изучая влияние заместителей X и Y в соединениях типа $\text{X-SO}_2\text{-Y}$ Беллами²⁹ показал, что, по аналогии с карбонильными соединениями³⁰, имеет место корреляция между симметричными и антисимметричными валентными колебаниями сульфогруппы. Позже Робинсон³¹ показал, что и другие сульфосоединения полностью укладываются в эту зависимость. Корреляция $\nu_s = f(\nu_{as})$ оказалась очень полезной и в дальнейшем стало возможным оперировать либо положением одной полосы, либо подсуммой полос^{12,31-33}.

$$I/2(\nu_s + \nu_{as}).$$

Можно привести несколько причин, обуславливающих нарушение корреляций при исследовании ИК-спектров сульфосоединений.

1. Прежде всего, следует указать, что полосы симметричных колебаний сульфогруппы находятся в области спектра 1200–1160 см^{-1} . В этой же области расположены полосы колебаний и других групп (напр. C–H, C–Cl). Следовательно, интерпретация спектров в этой области встречает определенные трудности^{6,9,34}.

2. При исследовании ИК-спектров сульфосоединений наблюдается расщепление полос ν_s и ν_{as} . В суспензии и твердом состоянии наблюдается расщепление полос, а полосы сами являются очень широкими и плоскими в своей вершине. Можно прийти к выводу, что полоса такой формы образовалась из наложения по крайней мере двух близлежащих полос. В растворах наблюдается прогрессия узких полос⁶.

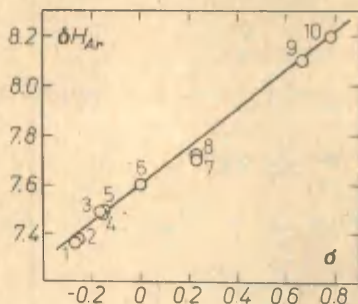
3. Немаловажное значение имеет изменение копланарности молекулы, что приводит к нарушению передачи электронных эффектов, либо существованию соединений в виде двух поворотных изомеров³⁵.

4. Следует также отметить, что значительная ошибка в определении частот валентных колебаний сульфогруппы (2–4 см^{-1}) и сравнительно небольшой интервал изменения этих величин под влиянием заместителей также приводит к нарушению корреляций. Так, отсутствие корреляции между ν_s и константами заместителей X в работах^{5,6,9} можно с полным основанием отнести за счет ошибки в определении частот.

Электронные спектры поглощения сульфосоединений общей формулы $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}$ где R = Cl, Br, F, NH_2 , NHNH_2 , OR, OC_6H_5 , NHAic , NHC_6H_5 имеют две полосы поглощения различной интенсивности: коротковолновую интенсивную полосу (К-полосу) и малоинтенсивную длинноволновую полосу (В-полосу). Оказывается, что К-полоса смещается батохромно в соответствии со значением σ_c^+ – константы заместителя. Батохромный сдвиг сопровождается увеличением интенсивности К-полосы с увеличением численных значений σ_c^+ – заместителей.

Рис.

Зависимость химических сдвигов протонов бензольного кольца от σ .
Цифры отвечают номерам соединений в табл. I.



Малоинтенсивная В-полоса фактически не зависит от природы заместителя в бензольном кольце.

Нарушение линейной зависимости между смещением полосы бензольного поглощения и влиянием заместителей в бензольном кольце связано с тем, что К- и В-полосы очень часто перекрываются, что может привести к ошибке при классификации полос и следовательно к нарушению корреляции, что и имеет место в работе¹⁴. Другая причина, обуславливающая отсутствие корреляции между $\Delta\lambda$ и влиянием заместителей в бензол- и дифенилсульфохлоридах, а также в арилсульфонатах и арилсульфанилидах¹⁹ связана повидимому со значительными ошибками при определении максимумов поглощения указанных соединений. Как показано в работе¹⁵, при батохромном сдвиге К-полос бензолсульфохлоридов в порядке увеличения +М-эффектов п-заместителей X, наблюдается удовлетворительная линейная корреляция величин этих сдвигов с σ^+ -константами заместителей X.

Таким образом, исходя из анализа вышеприведенных исследований спектров ЯКР, ПМР, ИК, УФ и дипольных моментов различных серусодержащих соединений можно сделать вывод, что нарушение корреляций в соединениях XSO_2Y обусловлены нарушением копланарности молекул, наличием ротационных изомеров либо ошибкой определения частот. Во всех других случаях имеет место параллелизм между спектральными характеристиками и структурными факторами соединения.

Примечание редактора:

Применение корректной процедуры мультилинейного регрессионного анализа к величинам из таблицы I приводит к следующим результатам.

Используемое уравнение:

$$Y = Y_0 + \rho \delta^0 + \rho_R^+ \delta_R^+ + \rho_R^- \delta_R^-$$

Выборка точек: I, 3, 6 - IO.

Y	Y ₀	ρ	ρ_R^+	ρ_R^-	s	n
$\delta_{H_{Ar}}$	7,607 ±0,016	±0,486 ±0,029	±0,246 ±0,025	±0,456 ±0,053	0,012	7
δ_{-CH_2-}	4,645 ±0,004	±0,135 ±0,024	±0,024 ±0,007	—*	0,0034	7
lgk+6	0,83 ±0,04	±1,41 ±0,04	—*	—*	0,04	7

*Параметр исключен в ходе обработки данных как статистически незначимый на уровне значимости 0,05.

Л и т е р а т у р а

1. И.П.Бирюков, А.Я.Дейч. Изв. АН Латв.ССР. Серия хим., №1, 35 (1973).
2. Г.К.Семин, Т.А.Бабушкина, В.М.Власов, Г.Г.Якобсон. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. н., №12, вып.5 (1969).
3. А.А.Неймышева, В.И.Савчук, И.Л.Кнунянц. Изв. АН СССР. Сер. хим., №12, 2730 (1968).
4. В.Ф.Кудик, Ю.П.Егоров, М.С.Маренец, Л.М.Ягупольский. Х. струк. химии, 4, 541 (1963).
5. Ю.И.Наумов, Л.Н.Дроздов, В.А.Измаильский. Х. физ. химии, 40, 1934 (1966).
6. Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко, В.И.Любачевский. Х. прикл. спектр, 25, 289 (1976).
7. М.П.Стародубцева, Н.П.Бигашева, Ю.Г.Скрипник, Р.В.Визгерг. Реакц. способн. орг. соедин., 13, вып.2(46), 251 (1976).
8. В.Ф.Андрианов, А.Я.Каминский. Реакц. способн. орг. соедин., 14, вып. 3(51), 417 (1977).
9. Е.З.Кацнельсон, Ч.С.Франковский. Х. орган. химии, 6, 2302 (1970).
10. J. Cerňák, S. Kováč. Zborník prác Chemickotechnol. fakult. SVST. Bratislava, 1971, 105.
11. R. Doerffel, J. Brunn. J. Prakt. Chem, 312, 701 (1970).
12. T. Momose, J. Neda, T. Shoji, H. Yano. Chem. and Pharm. Bull. Japan, 6, 670 (1958).
13. Ю.И.Наумов, В.А.Измаильский. ДАН СССР, 163, 1404 (1965).
14. Р.В.Сендега, Т.А.Процайло. Укр. хим. ж., 43, 844 (1978).
15. Ю.И.Наумов, В.А.Измаильский. ДАН СССР, 203, 1082 (1972).
16. Ю.И.Наумов, Н.Л.Магдеева. Сб. тр.- "Физико-химические свойства органических веществ и их связь со строением и микроструктурой", М., 1973, 206.
17. M. Tsutomu, J. Neda, G. Skugler. Chem. and Pharm. Bull. Japan, 7, 858 (1959).
18. Ю.И.Наумов, Т.И.Орлова. Сб. тр.- "Физико-химические свойства органических веществ и их связь со строением и микроструктурой", М., 1973, 231.

19. І.М.Оздоровська, І.Е.Качанко, В.Л.Левашова, С.І.Козак, Г.О.Землякова, Е.Р.Пельчарська, Р.В.Візгерт. Вісник Львівського політехнічного інституту. Хімія і хім. технол., №39, 6 (1969).
20. Ю.И.Наумов, В.И.Минкин. Ж. физ. химии, 41, 2560 (1966).
21. Р.В.Сендега, И.М.Тучапский, Н.Г.Горбатенко, Ж. орган. химии, 12, 1743 (1976).
22. Н.П.Лушина, В.Л.Левашова, Е.Н.Гурянова. Ж. структ. химии, 10, 490 (1969).
23. М.С.Малиновский, О.А.Приб. Ж. общей химии, 32, 1885 (1962).
24. Р.В.Сендега. Укр. хім. ж., 44, 89 (1978).
25. Р.В.Сендега, М.К.Михалевич, Р.В.Визгерт. Реакц. способн. орг. соедин., 8, вып. I(27), 153 (1971).
26. O. Exner, Z. Fidlerova, V. Jechlicka. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 33, 2019 (1968).
27. Р.В.Сендега, И.М.Тучапский, Н.Г.Горбатенко, Б.Л.Пелех. Ж. орган. химии, 14, 382 (1978).
28. Б.А.Арбузов, С.Г.Вульфсон, Г.Г.Бутенко, О.А.Самарина, А.Н.Верещагин. Изв. АН СССР. Сер. хім., 1976, 94.
29. d. J. Bellamy, R.R. Williams. J. Chem. Soc., 1957, 863.
30. d. J. Bellamy, R.R. Williams. J. Chem. Soc. 1956, 2753.
31. R. J. Gillespie, E.A. Robinson. Canad. J. Chem., 41, 2074 (1963).
32. O. Exner. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 28, 935 (1963).
33. R. Sowada. J. prakt. Chem., 311, 228 (1969).
34. А.Ф.Мальнев, И.М.Цивилева. Сб.- "Спектроскопия. Спектроскопия атомов и молекул". Киев, "Наукова думка", 1969, 351.
35. А.Е.Луцкий, И.И.Ищенко. Ж. общей химии, 38, 1629 (1968).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ДИАЛКИЛМАГНИЯ С ЭПОКСИДАМИ

М. Хырак, А. Туулметс, М. Вахер, С. Вия
Кафедра органической химии, Тартуский госуниверситет,
Тарту, ЭССР

Поступило 11 октября 1980г.

Кинетика реакции диэтилмагния с 3-фенил-1-2-эпоксипропаном исследована в этиловом эфире и его смесях с тетрагидрофураном, н-гептаном, бензолом и хлорбензолом. Уточнен механизм реакции. Димеры диалкилмагния обладают большей реакционной способностью по сравнению с мономерами. Скорость реакции не чувствительна к изменениям полярности и поляризуемости среды. Добавки несольватирующих растворителей вызывают ускорение реакции путем смещения положения равновесия ассоциации.

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее интересных проблем в области магнийорганических соединений является зависимость их реакционной способности от среды. В нашей лаборатории количественно изучены эффекты растворителей в реакциях магнийорганических соединений с кетонами и ацетиленовыми соединениями¹⁻³. В некоторых случаях было достигнуто количественное разделение эффектов специфической и неспецифической сольватаций. Далее мы распространили наши исследования на реакции с эпоксидами. Реакция между магнийорганическими соединениями и эпок-

сидами представляет интерес как общий метод получения спиртов. Поэтому препаративным аспектам этой реакции посвящено множество работ (обзоры^{4, 5}). Однако кинетические исследования почти отсутствуют. О влиянии растворителя на эту реакцию известно очень мало. Это объясняется тем, что реакция между реактивом Гриньяра и эпоксидами весьма сложная. Только в случае симметрических магниорганических соединений реакция ведет в основном к одному или двум продуктам.

Группой французских исследователей⁶ изучена кинетика реакции диэтилмагния с 3-фенил-1,2-эпоксипропаном в этиловом эфире. Определив начальные скорости реакции в эквимолекулярных или близких к этим условиях, авторы пришли к выводу, что суммарно тримолекулярная реакция имеет второй порядок по магниорганическому соединению. В этой же работе показано, что в более сильно сольватирующих растворителях, чем этиловый эфир, реакция очень медленная или вообще не идет.

Мы задались целью выяснить отдельно роль специфической и неспецифической сольватаций в реакции диорганомagneзиевых соединений с эпоксидами. В качестве модельного процесса использовалась реакция диэтилмагния с 3-фенил-1,2-эпоксипропаном, ведущая практически только к 1-фенил-3-пентанолу и частично уже изученная французской группой. Мы вели кинетические измерения в псевдомономолекулярных условиях при большом избытке диэтилмагния, что сводит к минимуму влияние продуктов реакции и в случае варьирования концентрации реагента в избытке дает больше информации о механизме реакции. В качестве реакционных сред применялись этиловый эфир, смеси этилового эфира с тетрагидрофураном и смеси этилового эфира с несольватирующими растворителями разной полярности — гептаном, бензолом и хлорбензолом. Кинетические измерения проводились методом взятия проб с последующим анализом при помощи ГЖХ.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Р е а г е н т ы и р а с т в о р и т е л и

Все операции с очищенными веществами и растворами магнийорганических соединений проводились в атмосфере чистого сухого аргона.

3-Фенил-1,2-эпоксипропан синтезировался окислением аллилбензола бензоилгидроперекисью⁷. Продукт перегонялся в токе аргона, собиралась фракция 92—93,5°C (14 мм Hg),

$$d_4^{20} = 1,0181, \quad n_D^{20} = 1,5229$$

Диэтилмагний был получен в виде эфирного раствора из раствора этилмагнийбромиды, приготовленного обычным способом. Бромистый магний осаждался медленным добавлением 1,5 моля диоксана на 1 моль этилмагнийбромиды.

Растворы диэтилмагния готовились добавлением взвешенных порций соответствующих растворителей к определенному количеству эфирного раствора диэтилмагния. Концентрации растворов по основному магнию определялись титрованием.

Растворители — этиловый эфир, тетрагидрофуран, бензол, хлорбензол, гептан — освобождались в случае необходимости от перекисей, сушились и перед употреблением перегонялись в токе аргона над проволокой натрия или гидридом кальция.

К и н е т и ч е с к и е и з м е р е н и я

Реакция между диэтилмагнием и 3-фенил-1,2-эпоксипропаном проводилась в псевдомономолекулярных условиях. Избыток диэтилмагния составлял в среднем 20 молей на 1 моль эпоксиды. Измерения проводились при температуре 30±0,2°C.

Реакционная колба, помещенная в термостате, была закрыта тефлоновой пробкой с отверстиями для ввода аргона, реагентов и взятия проб. Отверстия закрывались пробками из силиконового каучука. Транспортировка растворов проводилась при помощи медицинских шприцев.

За кинетикой процесса следили методом взятия проб. В определенные моменты времени из реакционной смеси брались пробы в 2 мл, которые гидролизировались 2 мл 20% водным раст-

вором NH_4Cl . Эфирный слой отделялся и сушился безводным сульфатом магния. Пробы анализировались методом ГХХ.

Анализ проводился на хроматографе "Вырухром" с пламенно-ионизационным детектором. Неподвижная фаза — 5% силиконового масла "ХЕ-60" на хроматоне N-AW 0,20—0,25 мм. Газ-носитель — азот. Температура колонки 165°C. В качестве внутреннего стандарта применялись гептадекан и аценафтен.

За ходом данной реакции можно следить как по расходованию эпоксида, так и по образованию спирта (1-фенил-3-пентанола), однако более воспроизводимые результаты были получены по эпоксиду. Константы скорости первого порядка k рассчитывались методом наименьших квадратов из линейной зависимости

$$\ln \varphi = \ln(\varphi_\infty - \varphi_0) - kt$$

где φ — отношение высот пиков эпоксида и внутреннего стандарта на хроматограмме. Пример такой зависимости приведен на рис. I. Точность определения константы скорости в среднем $\pm 10\%$.

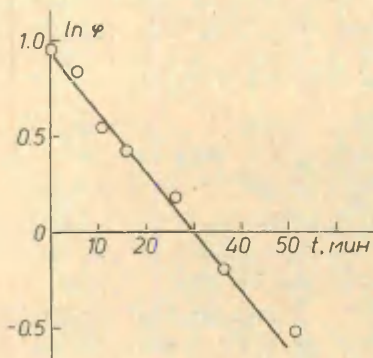


Рис. I. Полулогарифмическая зависимость реакции диэтилматния (0,35 моль/л) с 3-фенил-1,2-эпоксипропаном. φ — отношение высот пиков эпоксида и внутреннего стандарта на хроматограмме.

3. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Исследование кинетики реакции диэтилмагния с 3-фенил-1,2-эпоксипропаном в этиловом эфире проводилось в псевдомолекулярных условиях в диапазоне концентраций диэтилмагния 0,06—0,56 моль/л. Найденные константы скорости первого порядка приведены в табл. I, а их зависимость от концентрации диэтилмагния изображена на рис. 2.

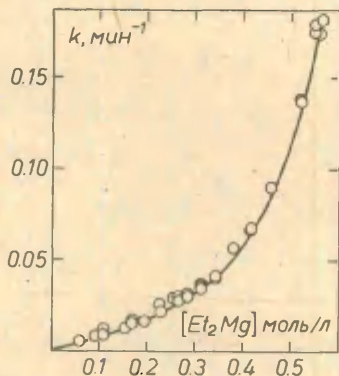


Рис. 2. Зависимость констант скорости первого порядка реакции 3-фенил-1,2-эпоксипропана с диэтилмагнием от молярной концентрации последнего в этиловом эфире.

Форма кривой на рис. 2 указывает на сложный механизм реакции. Французская группа⁶ изучила этот же процесс в эквимолекулярных условиях по начальным скоростям реакции при концентрациях диэтилмагния 0,145 и 0,336 моль/л. Предполагалось, что при данных концентрациях диэтилмагний находится практически полностью в мономерной форме. Сопоставив свои результаты с разными схемами реакции, авторы предложили следующий механизм

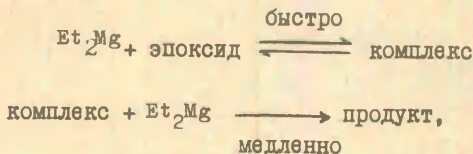


Таблица I

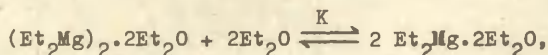
Псевдомономолекулярные константы скорости реакции диэтилмат-
ния с 3-фенил-1,2-эпоксипропаном в этиловом эфире при 30°C

диэтилматния	Концентрация (моль/л)		k мин ⁻¹
	мономера	димера	
0,06	0,05	0,005	0,006 0,006
0,09	0,07	0,009	0,007 0,008 0,010
0,11	0,09	0,013	0,010 0,010 0,013
0,15	0,11	0,020	0,012 0,012
0,17	0,12	0,025	0,016 0,017 0,018
0,20	0,14	0,031	0,016
0,23	0,15	0,038	0,021 0,026
0,26	0,17	0,044	0,029
0,27	0,18	0,047	0,028 0,030
0,28	0,18	0,053	0,031
0,32	0,20	0,058	0,035 0,037
0,32	0,20	0,060	0,038 0,038
0,34	0,21	0,065	0,039 0,040
0,38	0,23	0,077	0,058
0,42	0,24	0,090	0,067 0,070
0,46	0,23	0,115	0,091
0,52	0,26	0,132	0,138 0,139
0,55	0,25	0,150	0,175 0,180
0,56	0,25	0,155	0,175 0,183

где участвует только мономерная форма диэтилмагния.

На наш взгляд, при концентрации диэтилмагния 0,3 моль/л уже нельзя пренебречь присутствием димерных форм, а при более высоких концентрациях предложенный механизм не может объяснить найденную нами зависимость констант первого порядка от концентрации диэтилмагния. Поэтому мы сделали попытку учесть ассоциацию диэтилмагния в эфирном растворе.

Данные об ассоциации диэтилмагния весьма скудны и при этом еще противоречивы. Для равновесия



Вестера и др. нашли значения $K = 3,3 \cdot 10^{-3}$ л.моль⁻¹ в бензоле и $K \sim 8 \cdot 10^{-4}$ л.моль⁻¹ в циклогексане. Напротив этому Доком⁹ сообщил $K = 6,3$ л.моль⁻¹ в бензоле. Ашби и сотр.¹⁰ опубликовали зависимость кажущейся степени ассоциации диэтилмагния от молярной концентрации последнего в этиловом эфире, определенной абзуллиоскопически. Для перевода этих данных в шкалу молярных концентраций мы экспериментально определили зависимость плотности эфирного раствора диэтилмагния от его концентрации, а затем, задаваясь значениями константы равновесия ассоциации, K , рассчитывали зависимости степени ассоциации от концентрации. Наилучшее совпадение рассчитанной кривой с экспериментально найденной было достигнуто при значении $K = 6,6 \cdot 10^{-3}$ л. моль⁻¹. На наш взгляд, эта величина в совокупности с данными Вестера является разумной. Далее не представляет трудности найти концентрации мономера и димера при любой титрованной концентрации диэтилмагния (рис. 3, таб. I). Давая себе отчет о том, что последние данные весьма приближенного характера, мы все же предполагаем, что они по меньшей мере качественно характеризуют состояние диэтилмагния в этиловом эфире.

Для сопоставления наших экспериментальных данных с таковыми французской группы мы ввели в расчет титруемые концентрации диэтилмагния, которые у этих авторов были приравнены к концентрации мономера. Расчет с предположением тримолькулярности реакции по формуле

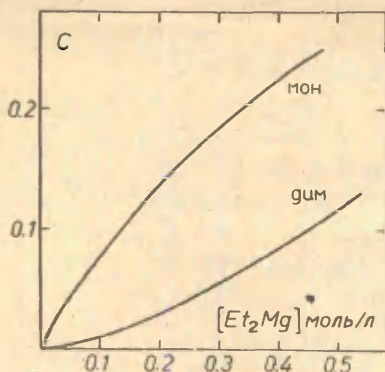


Рис. 3. Зависимость кон - центраций мономера и диме - ра диэтилмагния от титро - ванной концентрации пос - леднего в этиловом эфире.

$$C = \frac{k^0 c^2}{K_{\text{набл}}} - \frac{1}{K}$$

оказался, возможным только в промежутке концентраций от 0,06 до 0,3 моль/л и дало значения $k^0 = 0,265 \pm 0,017$ л. моль⁻¹. мин⁻¹ и $K = 12 \pm 2,1$ л. моль⁻¹. Этот ре - зультат весьма близок к полученному ранее французской груп - пой $k^0 = 0,275 \pm 0,005$ и $K = 6,2 \pm 0,6$.

Замена общей концентрации диэтилмагния концентрациями мономеров или димеров не дало разумных результатов. Однако было обнаружено, что наблюдаемая константа скорости реакции первого порядка практически линейно зависит от квадрата кон - центрации димеров начиная с общей концентрации диэтилмагния 0,15 моль/л (рис. 4). На этом основании можно предположить следующий механизм реакции:





$$k_{\text{набл.}} = \frac{k_{11}K_I/\text{мон.}^2 + (k_{12}K_I + k_{21}K_2)/\text{мон.} / \text{дим.} + k_{22}K_2/\text{дим.}^2}{1 + K_I/\text{мон.} + K_2/\text{дим.}}$$

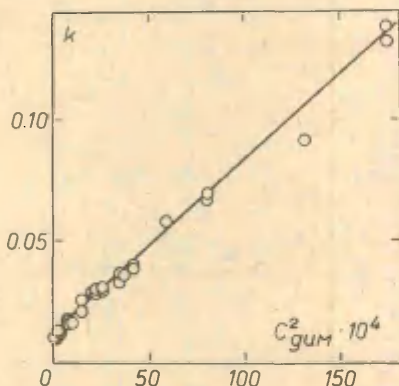


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от концентрации димеров в растворе диэтилмагния.

При этом, по-видимому, равновесия образования координационных комплексов между диэтилмагнием и эпоксидом сильно сдвинуты влево, т.е. $(K_I/\text{мон.} + K_2/\text{дим.}) \ll 1$, а реакционная способность димеров заметно превышает реакционную способность мономеров ($k_{12}, k_{22} \gg k_{11}, k_{21}$). Последний вывод является, на наш взгляд, особенно интересным. Возможно, что и в случае других реакций с участием магниорганических соединений следует иметь в виду такую возможность.

Следует подчеркнуть, что выше предполагалась независимость константы скорости реакции от полярности среды. Известно¹¹, что диэлектрическая постоянная эфирных растворов диэтилмагния заметно возрастает с ростом концентрации раствора. Мы установили, (см. п. 4), что константа скорости данной реакции не чувствительна к полярности среды в смыс-

ле ее диэлектрической постоянной.

4. СМЕСИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА С ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

В сильносольтватирующих растворителях реакция диэтилмагния с эпоксидом идет очень медленно. Так, например, по данным французской группы⁶, выход реакции с 3-фенил-1,2-эпоксипропаном (1 : 1) при 35°C за 24 часа в этиловом эфире 95%, в тетрагидрофуране 2%, в гексаметаполе 0%. Такое влияние растворителей объясняется специфической сольватацией и необходимостью координации эпоксида с атомом магния. В то же время вопрос о влиянии неспецифической сольватации на реакцию оставался открытым.

В случае реакций магнийорганических соединений с кетонами мы с успехом применяли¹ добавки несольватирующих растворителей, например гептана, позволяющие варьировать диэлектрическую постоянную реакционной смеси при неизменной специфической сольватации. Такой метод позволил выявить влияние полярности среды на изучаемую реакцию.

В данном случае этот метод не может дать однозначного ответа на вопрос о роли неспецифической сольватации, поскольку добавки инертного растворителя могут заметно сдвигать положение равновесия ассоциации, а скорость реакции с эпоксидом, как показано в п. 3, весьма чувствительна к отношению концентраций мономеров и димеров.

Мы изучили кинетику реакции в разных смесях этилового эфира с тетрагидрофураном при постоянной концентрации диэтилмагния (0,35 моль/л). С одной стороны известна¹⁰, что диэтилмагний в тетрагидрофуране всегда мономерен. С другой стороны, мы обнаружили ранее¹², что в случае пропилмагнийбромиды уже начиная с доли тетрагидрофурана 20 моль% равновесие пересольватации полностью сдвинуто в сторону тетрагидрофурана как более сильного основания. Мы исходили из предположения, что в случае диэтилмагния должна наблюдаться аналогичная картина. Результаты наших кинетических измерений приведены в табл. 2, а зависимость псевдомономолекулярных констант скорости изображена на рис. 5.

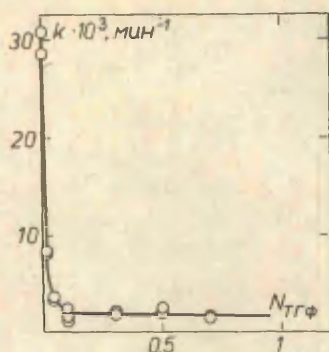


Рис. 5. Зависимость псевдомолекулярных констант скорости реакции диэтилмагния (0,35 моль/л) с 3-фенил-1,2-эпоксипропаном от содержания тетрагидрофурана в эфирном растворе.

Таблица 2

Псевдомолекулярные константы скорости реакции диэтилмагния (0,35 моль/л) с 3-фенил-1,2-эпоксипропаном в смесях этилового эфира с тетрагидрофураном

Мольная доля ТГФ	$k, \text{мин}^{-1}$	$\frac{D-1}{2D+1}^*)$
0	0,040 ^{**) (ж)}	0,345
0,01	0,0083 0,0082	0,346
0,04	0,0036 0,0032	0,349
0,10	0,0025 0,0016 0,0012	0,353
0,30	0,0022 0,0020	0,369
0,50	0,0025 0,0022	0,382
0,70	0,0016 0,0015	0,392

* функция Кирквуда диэлектрической постоянной среды, рассчитанной исходя из предположения об аддитивности по мольным долям компонентов.

**) из п. 3.

Оказывается, что малые добавки тетрагидрофурана сильно подавляют скорость реакции, однако начиная с доли тетрагидрофурана 10 моль% константа скорости реакции не зависит от содержания тетрагидрофурана в смеси, следовательно, не зависит также от полярности среды, измеренной в терминах функции Кирквуда (см. табл. 2). На основании этого можно заключить, что растворитель оказывает влияние на изучаемую реакцию только посредством специфической сольватации, а влиянием полярности среды можно пренебречь. Одновременно можно оценить константу скорости псевдопервого порядка для 0,35 молярного раствора диэтилмагния в тетрагидрофуране $0,0019 \pm 0,0004 \text{ мин}^{-1}$.

5. СМЕСИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА С НЕСОЛЬВАТИРУЮЩИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Ранее мы установили^{13, 14}, что добавки н-гептана к растворам дипропил- и дифенилмагния в разных донорных растворителях заметно ускоряют реакцию с кетонами. Логарифм константы скорости реакции линейно зависит от функции Кирквуда реакционной смеси вплоть до относительно высоких содержаний гептана. Это указывает на влияние полярности среды на скорость реакции.

Для реакции диэтилмагния с эпоксидом мы обнаружили независимость скорости реакции от полярности среды (п. 4). Тем не менее добавки н-гептана к эфирному раствору диэтилмагния заметно влияют на скорость реакции, причем константа скорости растет с увеличением содержания гептана в реакционной смеси.

Определение констант скорости реакции проводилось в псевдомономолекулярных условиях при концентрации диэтилмагния 0,2 моль/л. Результаты приведены в табл. 3. Зависимость константы скорости от состава реакционной смеси изображена на рис. 6. Состав реакционной смеси рассчитан с учетом того, что не менее одного моля эфира координировано с молью диэтилмагния.

Сопоставление логарифмов констант скорости с функцией Кирквуда от диэлектрической постоянной среды, рассчитанной

Таблица 3

Псевдомономолекулярные константы скорости реакции диэтилмагния (0,2 моль/л) с 3-фенил-1,2-эпоксипропаном в смесях этилового эфира с н-гептаном

Мольная доля геп- тана	к, мин ⁻¹	Концентрация моль/л			$\frac{[эф]}{k[эф]_0}$	$\frac{[димер]}{k_0[димер]}$
		эфира	димера	моном.		
0	0,017	9,3	0,032	0,14	0,017	0,017
0,08	0,040	8,6	0,039	0,12	0,037	0,025
0,20	0,064	7,5	0,047	0,11	0,051	0,037
0,42	0,098	5,4	0,060	0,080	0,057	0,060
0,55	(0,106)*	4,2	0,072	0,056	(0,048)	0,086

* начинается выпадение осадка

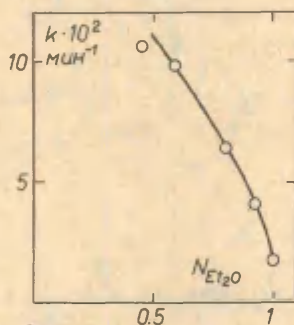


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции диэтилмагния (0,2 моль/л) с 3-фенил-1,2-эпоксипропаном от состава смеси — этиловый эфир — гептан.

исходя из предположения об аддитивности по мольным долям компонентов, не обнаруживало никакой линейной зависимости как и следовало ожидать на основании результатов, изложенных в п. 4. Следовательно, роль гептана в данном случае сводится к понижению концентрации эфира и тем самым сдвигам в положении равновесия ассоциации. Как предполагалось в п. 3, увеличение содержания димеров в реагенте вызывает рост кон-

станты скорости реакции, чем можно объяснить и вышеупомянутые результаты.

Для проверки этого предположения мы рассчитали концентрации эфира, димера и мономера в реакционной смеси при разных добавках гептана. Для расчета применялись константа равновесия ассоциации диэтилмагния в чистом этиловом эфире, определенная нами из данных Ашби (п. 3), и константа для системы диэтилмагний — этиловый эфир в циклогексане из работы Вестера и др.⁸. Предполагалось аддитивное по мольным долям влияние компонентов среды на равновесие ассоциации. Найденные концентрации частиц приведены в табл. 3.

Далее мы исходили из следующих предположений.

Если действительно равновесия перекоординации эфира на эпоксид у атома магния сильно сдвинуты влево (см. схему в п. 3), т.е. $(K_I / \text{мон} / + K_2 / \text{дим} /) \ll 1$, то

$$K_{\text{набл}} = \frac{K_{11} K_I / \text{мон} /^2}{/ \text{эфир} /} + \frac{(K_{12} K_I + K_{21} K_2) / \text{мон} / / \text{дим} /}{/ \text{эфир} /} + \frac{K_{22} K_2 / \text{дим} /^2}{/ \text{эфир} /}$$

Умножив наблюдаемые константы скорости на отношение концентраций эфира для данной смеси $/ \text{эфир} /$ и раствора в чистом эфире $/ \text{эфир} /_0$:

$$K' = K \frac{/ \text{эфир} /}{/ \text{эфир} /_0}$$

находим удельные константы скорости, зависящие только от положения равновесия ассоциации в растворе (предпоследняя колонка в табл. 3).

С другой стороны, если действительно константа скорости реакции определяется главным образом квадратом концентрации димера (см. п. 3), то эти же удельные константы должны быть приблизительно равны константе в чистом эфире, умноженной на квадрат отношения концентраций димеров в данной смеси и в чистом эфире:

$$K' \approx K_0 \left(\frac{/ \text{дим} /}{/ \text{дим} /_0} \right)^2$$

Данные в двух последних столбцах табл. 3 достаточно удовлетворительно совпадают, что подтверждает правдоподобность наших предположений, а также предложенного выше объяснения влияния добавок гептана на скорость реакции.

Для окончательной проверки отсутствия влияния полярности, а также поляризуемости среды на скорость данной реакции; мы провели некоторые измерения констант скорости в смесях этилового эфира с бензолом и хлорбензолом^{*}. Поскольку концентрация диэтилмагния в этих экспериментах изменялась в пределах от 0,08 до 0,17 моль/л, между собой сравниваются величины, полученные делением константы скорости первого порядка на концентрацию диэтилмагния. Основанием для этого является практически линейная зависимость псевдомономолекулярных констант скорости от концентрации в чистом эфире в данном промежутке концентраций (п. 3). Зависимость таких условных констант скорости от состава среды (рис. 7) имеет такой же характер как и в случае системы — этиловый эфир — гептан (рис. 6), т.е. рост содержания несольватирующего растворителя всегда вызывает увеличение скорости реакции. В это же время добавки гептана и бензола снижают, а добавки хлорбензола увеличивают диэлектрическую постоянную среды по сравнению с чистым эфиром. Поляризуемость же эфирной среды заметно растёт в случае добавок бензола и хлорбензола, но очень мало изменяется добавками гептана. Таким образом, влияние неспецифической сольватации на данную реакцию действительно практически отсутствует.

Следует, однако, иметь ввиду, что неспецифическая сольватация, по-видимому, оказывает определенное влияние на константу равновесия ассоциации магнийорганического соединения. Это вытекает из различных значений констант равновесия, определенных в разных инертных средах (см. п. 3). То же самое следует из различных значений констант скоростей в случае равных добавок разных растворителей к этиловому эфиру (рис. 7), что в конечном итоге сводится к различиям в константах равновесия ассоциации в смесях. Вопрос о том, какую

* При участии студентки В. Альт.

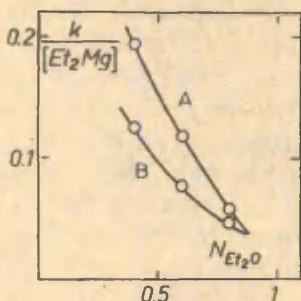


Рис. 7. Зависимость константы скорости реакции диэтилмагния с 3-фенил-1,2-эпоксипропаном от содержания в смеси с этиловым эфиром А-хлорбензола, Б — бензола.

роль при этом играют полярность и поляризуемость среды по отдельности, остается пока открытым.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные нами исследования кинетики реакции диэтилмагния с 3-фенил-1,2-эпоксипропаном в разных средах расширили и уточнили представления о протекании реакции между симметрическими магниорганическими соединениями и эпоксидами.

В первой, быстрой стадии реакции происходит координация эпоксида с магниорганическим соединением и вытеснение молекулы растворителя. Равновесие образования координационного комплекса сдвинуто в сторону исходных веществ. Положение равновесия, а тем самым и скорость реакции существенно зависят от сольватационной способности растворителя. В сильнодонорных растворителях скорость реакции падает практически до нуля.

Во второй стадии реакции комплекс эпоксида реагирует со второй молекулой магниорганического соединения с образованием алкоголята.

Димеры диалкилмагния обладают большей реакционной способностью по сравнению с мономерными частицами. Так как уве-

личение концентрации диалкилмагния в растворе сопровождается увеличением ассоциации реагента, при высоких концентрациях последнего наблюдается аномальный рост скорости реакции,

Скорость реакции не чувствительна к изменениям полярности и поляризуемости среды. Однако последние влияют на константу равновесия ассоциации. Добавки несольватирующих растворителей к этиловому эфиру увеличивают скорость реакции путем смещения равновесия ассоциации в сторону образования димеров.

Следовательно, зависимость реакционной способности от растворителя для данной реакции сводится к влиянию специфической сольватации и положению равновесия ассоциации диалкилмагния в конкретной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Коппель, А. Туулметс. Реакц. спос. орг. соед., 9, вып. 2(32), 399(1972)
2. А. Туулметс. Реакц. способ. орг. соед., II, вып. I(39), 79 (1974)
3. С. Куррикофф, А. Туулметс. Реакц. спос. орг. соед., 15, вып. I(53), 128 (1978)
4. N.G. Gaylord, E.J. Becker, Chem.Revs., 49, 413 (1961)
5. С.Г. Иоффе, А.Н. Несмеянов. Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий... Изд-во АН СССР, Москва, 1963
6. G. Boireau, J.L.Namy, D.Abenhaim, Bull.Soc.chim., 1972, 1042
7. J.Levy, M.Sfiras, Bull.Soc.chim., [4], 49, 1823 (1931)
8. G.Westera, G.Shat, C.Blomberg, F.Bickelhaupt, J.Organo-metal.Chem., 144, 273 (1978)
9. J.Ducom, Bull.Soc.chim., 1971, 3529
10. F.W.Walker, E.C.Ashby, J. Amer. Chem. Soc., 91, 3845 (1969)
11. R.E.Dessy, R.M.Jones, J. Org. Chem., 24, 1685 (1959)
12. С. Касък, А. Туулметс. Реакц. спос. орг. соед., 4, вып. I(II), 9II (1967)
13. Ю. Коппель, А. Туулметс. Реакц. спос. орг. соед., 7,

вып. 3(25), 9II (1970)

14. С. Вирлайд, С. Курзикофф, А. Туулметс. Реакц. спос.
орг. соед., II, вып. I(39), 69 (1974).

НОВАЯ ОЦЕНКА ПРЕДЕЛОВ СОВПАДЕНИИ
ЗНАЧЕНИЙ pK_{BH^+} СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ,
ВЫЧИСЛЕННЫХ МЕТОДАМИ МАРЗИАНО И
КОКСА-ЭЙТСА

Ю.Л.Халдна

Институт химии АН Эст.ССР
Академия тее I5, Таллин,
200026, Эст.ССР

Поступило 14 октября 1980г.

В нашей предыдущей работе ¹ по оценке пределов совпадения значений pK_{BH^+} слабых оснований, вычисленных методами Марзиано и Кокса-Эйтса, допущена неточность: в уравнении Марзиано в качестве меры $[H^+]$ использована молярная концентрация серной кислоты. В настоящей работе установлено, что использование в уравнении Марзиано значений $[H^+]$ из работы Робинсона и Данфорда ⁴ тоже не приводит к совпадению значений pK_{BH^+} слабых оснований, вычисленных с функциями M_c и X в области $>60\% H_2SO_4$ (по массе). Сделан вывод, что по крайней мере одна из функций M_c и X требует дальнейшего уточнения для интервала $60-95\% H_2SO_4$ (по массе).

В предыдущей работе ¹ мы сравнивали значения pK_{BH^+} слабых оснований, вычисленные методами Марзиано ² и Кокса-Эйтса ³. Оказалось ¹, что для оснований, полупротонирующихся в $20, 40$ и $60\% H_2SO_4$ (по массе), значения pK_{BH^+} по Марзиано и по Коксу практически совпадают. С другой стороны, для очень слабых оснований, полупротонирующихся в $80\% H_2SO_4$ (по массе), отмечены существенные расхождения значений pK_{BH^+} по Марзиано и Коксу. Однако, эти выводы сделаны, используя в уравнении Марзиано ²

$$\log \frac{[B]}{[BH^+]} + \log [H^+] = p_{BM_c} - pK_{BH^+} \quad (I)$$

в качестве меры $[H^+]$ молярные концентрации серной кислоты (моль/дм³). При этом мы не заметили ¹, что в работе ² в качестве меры $[H^+]$ использованы оценки концентрации H^+ , приведенные в работе Робинсона и Дамфорда ⁴. Шкалы $\log [H^+]^4$ и $\log M_{H_2SO_4} = \log C_{acid}$ не идентичны (см. рис. I).

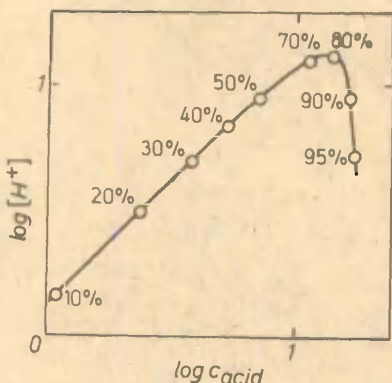


Рис. I. Зависимость $\log [H^+]^4$ от $\log C_{acid} = \log M_{H_2SO_4}$ (моль/дм³)² для водных растворов серной кислоты. Точки показывают концентрацию H_2SO_4 в %-тах (по массе).

Нарушение линейности между $\log [H^+]^4$ и $\log C_{acid}$ в концентрированных растворах серной кислоты вызывает сомнения о корректности выводов, сделанных в нашей предыдущей работе ¹, где сопоставлялись значения pK_{BH^+} , вычисленные по уравнению (I) и методом избыточной кислотности ³

$$\log \frac{[B]}{[BH^+]} - \log C_{H^+} = mX + pK_{BH^+} \quad (2)$$

В целях внести ясность в этот вопрос - насколько хорошо совпадают pK_{BH^+} , вычисленные по уравнениям I и 2 - мы повторили все расчеты, выполненные в работе ¹, заново, но используя теперь в уравнении I значения $[H^+]$ из работы ⁴. Расчеты выполнялись для тех же 28 гипотетически слабых оснований, что рассматривались нами и раньше ¹. Найденные разности

$$\Delta = pK_{BH^+}(\text{ур. I}) - pK_{BH^+}(\text{ур. 2}) \quad (3)$$

приведены в таблице I. Из этой таблицы видно, что для не очень слабых оснований ($\log I = 0$ в <60%-ных растворах H_2SO_4) разности Δ в большинстве случаев незначительны.

В случае более слабых оснований, полупротонирующихся в $\times 60\%$ H_2SO_4 (по массе), уравнения (I) и (2) дают заметно отличающиеся значения pK_{BH^+} (значения pK_{BH^+} (ур.2) приведены в таблице 2 работы¹). Сравнивая разности $\Delta(3)$ с аналогичными значениями из работы¹ (см. цифры в скобках в таблице I) следует отметить, что использование значений $[\text{H}^+]$ из работы⁴ в уравнении (I) не содействовало уменьшению разностей $\Delta(3)$. Скорее наоборот - см. табл. I. Этот неожиданный результат заставил нас вычислить значения pK_{BH^+} для двух реальных слабых оснований: I - цианазулена (I) и I,3-дигидрокси-2-метилбензола (II). Зависимости индикаторного отношения от концентрации серной кислоты для указанных слабых оснований взяты из работ^{5,6} соответственно. Используя $[\text{H}^+]$ ⁴ в уравнении (I) для I-цианазулена получено $\text{pK}_{\text{BH}^+} = -7,54 \pm 0,11$; $n_p = 13,54 \pm 0,87$ (уравнение (I)) и $\text{pK}_{\text{BH}^+} = -6,55 \pm 0,39$; $m^* = 1,41 \pm 0,10$ (уравнение (2)). В принципе аналогичный результат получен для I,3-дигидрокси-2-метилбензола: $\text{pK}_{\text{BH}^+} = -8,37 \pm 0,33$, $n_p = 12,49 \pm 0,59$ (уравнение (I)) и $\text{pK}_{\text{BH}^+} = -6,68 \pm 0,24$; $m^* = 1,11 \pm 0,05$ (уравнение (2)). Доверительные интервалы приведены для $P = 0,95$ и полупротонизация имеет место в 66% и 73,4% H_2SO_4 (по массе) в случае I и II соответственно. Разности в значениях pK_{BH^+} этих реальных слабых оснований по своему знаку и абсолютному значению близки к соответствующим оценкам $\Delta(3)$ на основе данных из табл. I.

Полученные в настоящей работе результаты (с $[\text{H}^+]$ ⁴ в уравнении (I)) подтверждают выводы, сделанные в работе¹ относительно несовпадения значений pK_{BH^+} по уравнениям (I) и (2) для очень слабых оснований, полупротонирующихся в $\times 60\%$ -ной H_2SO_4 (по массе). Однако, если это так, то по крайней мере одна из функции M_c и X требует дальнейшего уточнения для интервала 60-95% H_2SO_4 (по массе).

Таблица I

Разности Δ между значениями pK_{BH^+} (ур.1)
и pK_{BH^+} (ур.2) для ряда гипотетических
оснований ^{ж)}

ж	Δ (3) при концентрации H_2SO_4 в %-ах по массе			
	20%	40%	60%	80%
0,4	-0,06(0,06)	-0,06(0,08)	-0,08(0,08)	-0,62(-0,19)
0,6	-0,06(0,06)	-0,07(0,06)	-0,11(0,05)	-1,19(-0,79)
0,8	-0,07(0,05)	-0,08(0,04)	-0,15(0,02)	-1,66(-1,28)
1,0	-0,07(0,04)	-0,10(0,04)	-0,20(-0,03)	-2,10(-1,70)
1,2	-0,08(0,03)	-0,10(0,04)	-0,26(-0,10)	-2,53(-2,14)
1,4	-0,10(0,02)	-0,12(0,02)	-0,32(-0,15)	-2,96(-2,55)
1,6	-0,10(0,02)	-0,13(0,01)	-0,38(-0,21)	-3,39(-2,96)

^{ж)} В скобках приведены соответствующие значения Δ из нашей предыдущей работы, где в уравнении Марзиано вместо $[H^+]$ ⁴ использовались молярные концентрации серной кислоты.

Экспериментальная часть

Использовались те же ЭВМ и программа, что и в нашей предыдущей работе ¹. Вместо молярных концентраций в уравнении (I) использовались $[H^+]$ из работы ⁴, вычисленные по уравнению $[H^+] = p/r$

где $r = -1,6958 + 0,022638p + 872,96/(93 + p) +$
 $+ 1,2453(0,01p)^4 + 30,879(0,01p)^{20} + 5,816(0,01p)^{28}$
 где p - % H_2SO_4 (по массе).

Автор выражает свою глубокую благодарность доктору А.Р.Жоксу за замечание, что в нашей предыдущей работе ¹ в уравнении Марзиано ошибочно используются молярные концентрации серной кислоты.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Л.Халдна, Х.Я.Куус. Реакц. способн. орг. соедин., 16, 5(1979).
2. N.C.Marziano, P.G.Traverso, A.Tomasin and R.C.Passerini, J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 309 (1977).
3. R.A.Cox and K.Jates, J. Am. Chem. Soc., 100, 3861 (1978).
4. E.B.Robertson and H.B.Dunford, J. Am. Chem. Soc., 86, 5080 (1964).
5. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм. Реакц. способн.орг. соедин., 8, II65(1971).
6. A.J.Kresge, H.J.Chen, L.E.Hakka, J.E.Kouba, J. Am. Chem. Soc., 23, 6174 (1971).

ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ
СКОРОСТИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

А. Ури, А. Туулметс

Тартуский государственный университет, кафедра
органической химии, Тарту, ЭССР

Поступило 20 октября 1980г.

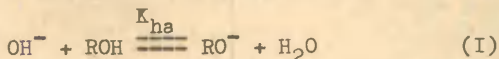
Обсуждается интерпретация экспериментальных данных для скорости щелочного гидролиза ряда фенилацетатов в водно-этанольных растворах, опубликованная в статье Истомина и др.¹. Обращено внимание на то, что использованные в этой работе экспериментальные данные представляют собой "смешанные" эффективные константы скорости, лишенные единого, в пределах всей рассматриваемой серии, содержания.

В работе Б.И. Истомина и др.¹ измерены скорости реакции гидролиза ряда фенилацетатов. Кинетические измерения выполнены спектрофотометрически в псевдомономолекулярных условиях. Бимолекулярные константы скорости k_2 рассчитывались из зависимости $k_2 = k_1 : c_{\text{NaOH}}$. По полученным данным установлен неаддитивный характер влияния факторов строения и среды на гидролиз фенилацетатов в водно-этанольных средах, приводящий к обращению характера влияния среды при изменении строения уходящей группы (реализация явления изопараметричности). В обсуждаемой работе предложена трехфакторная перекрестная регрессионная модель, адекватно описывающая полученные авторами экспериментальные данные.

Опубликованные другими авторами данные вызывают неко-

торое сомнение в правомочности такой интерпретации наблюдаемых значений констант скоростей для указанной реакции.

1. В водно-спиртовых растворах концентрация гидроксидионов в общем не равна концентрации добавленного основания (c_{NaOH}), а определяется равновесием:



то есть, эта концентрация всегда ниже. Степень этого несоответствия — концентрация алкоксид-ионов зависит от конкретного спирта, концентрации данного спирта в растворе и температуры^{2, 3, 4}. В работах Мурто^{2, 3, 4} приведены величины K_{he} для водно-этанольных растворов (K_{he}). Так как значение константы равновесия K_{he} , в зависимости от температуры и мольной доли спирта, изменяется в пределах 0,33—0,98, пренебрежение равновесием (I) приводит к значимой ошибке, особенно при больших концентрациях спирта. Из имеющихся величин K_{he} ³ вытекает, например, что при температуре 25°C в 50% по объему этаноле отношение $c_{\text{EtO}^-} : c_{\text{OH}^-} = 0,12$ ($K_{\text{he}} \approx 0,40$), а в 90% этаноле $c_{\text{EtO}^-} : c_{\text{OH}^-} = 2,0$ ($K_{\text{he}} \approx 0,73$). Это значит, что в 90% этаноле концентрация гидроксидионов примерно в три раза меньше концентрации добавленного основания и расчет констант скорости второго порядка делением констант скорости первого порядка на концентрацию добавленного гидроксила натрия, как это было проведено в работе^I, должен вести к ошибочным результатам.

2. Так как вследствие равновесия (I) концентрация этоксид-ионов в этанольных растворах довольно значительна, параллельно с реакцией гидролиза с неизбежностью протекает также реакция этанолиза (переэтерификации)⁵. Имеются только некоторые количественные данные о скорости щелочной переэтерификации фениловых эфиров уксусной кислоты в водно-этанольных растворах. Однако из работ Бендера⁶ и Джэнкса^{7, 8, 9, 10} известно, что в водных растворах нуклеофильность алкоксид-ионов по отношению к карбонильному углероду обычно превышает нуклеофильность гидроксид-иона. Например, реакция п-нитрофенилацетата с этоксид-ионом идет в 14,6 раз быстрее,

чем с гидроксид-ионом (по расчетам Коскикаллио⁵ на основании экспериментальных данных Мурто⁴ и Дженкса⁸). Константа скорости переэтерификации фенилацетата в этаноле при 25°C равна^{II} $k_2 = 1,25 \pm 0,07 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и весьма близка к константе скорости для реакции этого же эфира в 90% водном этаноле, определенной в работе Истомина и др.^I. $k_2 = 1,370 \pm 0,034$. Кажется более вероятным, что последняя константа скорости почти не относится к скорости гидролиза, а скорее всего характеризует скорость сольволиза, по меньшей мере она является суммой скоростей гидролиза и переэтерификации.

На основании вышесказанного можно заключить, что в работе Истомина и др.^I простым физическим смыслом обладают только константы скорости гидролиза для чистой воды, остальные же константы являются комплексными. Разумеется, на базе формальных констант можно построить любые формальные модели, в том числе и многопараметровые перекрестные корреляционные уравнения, как это сделано в работе Истомина и др.^I. Однако полученные таким образом модели характеризуют комплексные процессы в целом, а на их основе нельзя ничего сказать о влиянии различных факторов на ход протекания конкретных реакций гидролиза и этанолиза. Например, описанная впервые в работе Истомина и др.^I неаддитивность эффектов строения уходящей группы и среды, проявление изопараметричности во влиянии факторов строения и среды на щелочной гидролиз сложных эфиров с экспериментально наблюдаемым обращением зависимости реакционной способности от среды при переходе через изопараметрическое значение меры влияния заместителя, может быть обусловлено различиями в эффектах уходящей группы для реакций гидролиза и этанолиза. При этом следовало бы проверить, не вызвано ли появление перекрестных членов в мультипараметровых корреляционных уравнениях изменением физического содержания констант скорости в пределах рассматриваемой серии или протеканием параллельных процессов, обладающих различной чувствительностью к изменению строения реагентов и условий реакции.

Трудности, возникающие при измерении скоростей щелочного гидролиза сложных эфиров в водно-спиртовых растворах дав-

но известны (см. например работу Томмилы¹²). Зная константы равновесия (I) $K_{\text{на}}$, можно легко определить константы скорости гидролиза этиловых эфиров кислот в водно-этанольных растворах. При этом реакция перэстерификации мешать не будет, так как продукты идентичны реагентами. В случае же эфиров других спиртов необходимо знать как значения $K_{\text{на}}$, так и относительные концентрации продуктов реакции — сложного эфира и соли кислоты. Спектрофотометрическая методика кинетических измерений, используемая в работе Истомина и др.¹, не позволяет решать эту задачу, поскольку контроль за реакцией осуществляется путем слежения за изменением оптической плотности раствора, обусловленного разностью коэффициентов экстинкции замещенного фенолятного иона с одной стороны, и исходного сложного эфира, с другой стороны. Поскольку первое из этих веществ образуется в результате как реакции гидролиза, так и алкоголиза, то может быть измерена лишь суммарная скорость реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.И. Истомин, Г.Д. Елисеева, Б.Л. Финкельштейн. Реакц. способн. орг. соед., 15, 525 (1978)
2. J. Murto, Suomen kemistilehti, B 35 157 (1962).
3. J. Murto, Acta Chem. Scand., 18, 1029 (1964).
4. J. Murto, Acta Chem. Scand. 18, 1043 (1964).
5. J. Koskikallio, ch. 3 in Chemistry of Carboxylic Acids and Esters, Ed. S. Patai, New York, 1969, pp. 103 - 136.
6. М. Бендер. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. "Мир", М., 1964, с. 34, 35
7. W.P. Jencks, J. Carriuolo, J. Am. Chem. Soc. 82, 1778 (1960).
8. W.P. Jencks, M. Gilchrist, J. Am. Chem. Soc. 84, 2910 (1962).
9. W.P. Jencks, M. Gilchrist, J. Am. Chem. Soc. 90, 2622 (1968).
10. D.J. Hupe, W.P. Jencks, J. Am. Chem. Soc. 99, 451 (1977).
11. J. Barthel, G. Bäder, M. Raach-Lenz, Z. Physik. Chem. Neue Folge, 103, 135 (1976).
12. E. Tommila, S. Hietala, Acta Chem. Scand., B, 257 (1954).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XVII. Вып. 2(62). Октябрь 1980.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202 400, г.Тарту, ул.Кликооли, 18.

Ответственный редактор В.Палм.

Подписано к печати 24.02.1981.

МВ ОИ142.

Формат 30х42/4.

Бумага печатная.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 7,2.

Учетно-издательских листов 5,9.

Печатных листов 7,75.

Тираж 400.

Заказ № 244.

Цена 90 коп.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.